

**Die Anwendung der temperaturprogrammierten
Desorption zur Charakterisierung von
Katalysatoroberflächen**

**Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur**

**vorgelegt von
Esperanza Morales de Leguizamón**

Erlangen, 1984

Die Anwendung der temperaturprogrammierten Desorption zur Charakterisierung von Katalysatoroberflächen

**Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur**

**vorgelegt von
Esperanza Morales de Leguizamón**

Erlangen, 1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546207_0015

Gedruckt mit der Unterstützung des Deutschen Akademischen
Austauschdienstes

Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung : 8. Mai 1984
Tag der Promotion : 29. Juni 1984
Dekan : Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter
Berichterstatter : Prof. Dr. H. Hofmann
: Prof. Dr. G. Wedler

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung	1
1.1 Temperaturprogrammierte Desorption	1
1.2 Problemstellung	4
2. Experimenteller Teil	4
2.1 Versuchsanordnung	4
2.1.1 Gaszuführung	7
2.1.2 Thermowaage	8
2.1.2.1 Das Wägesystem	8
2.1.2.2 Temperatursystem	8
2.1.3 Überprüfung der Linearität der $T(t)$ -Verläufe	10
2.1.4 Weitere Thermoanalyse-Möglichkeiten	15
2.2 Versuchsdurchführung	15
2.2.1 Allgemeine Merkmale	15
2.2.2 Adsorptionsvorgang und Desorptionsvorgang	16
2.2.3 Versuchsablaufsteuerung	17
3. Theoretische Betrachtungen	18
3.1 Allgemeine Darstellung des gesamten Desorptionsvorgangs	18
3.2 Theorie der Nettodesorptionsgeschwindigkeit	26
3.2.1 Langmuirmodell	28
3.2.2 Nettodesorptionsmodell mit Precursor	29
3.2.3 Belegungsabhängigkeit der Energie	31
3.2.4 Präexponentieller Faktor	34
3.3 Adsorptionskinetik	36
3.4 Auswertung der Desorptionsspektren	37
3.4.1 Quantitative Auswertung	37
3.4.1.1 Analytische Methoden	37
3.4.1.2 Numerische Methoden	40
3.4.1.2.1 Durchführung der numerischen Auswertung	41
3.4.2 Qualitative Aussagen der Thermodesorptionspektren	42
3.4.3 Ergänzende Untersuchungsmethoden	43

4. Darstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse	46
4.1 Untersuchung des Katalysatorsystems Silika-Alumina/Wasser	46
4.1.1 Ermittlung der maximalen Anzahl von Adsorptionsplätzen	47
4.1.2 Vorbehandlung und Adsorptionsergebnisse	48
4.1.3 Desorptionsergebnisse	50
4.1.3.1 Arrhenius-Auftragung	50
4.1.3.2 Isostere Analyse	55
4.1.3.3 Numerische Auswertung	62
4.1.3.4 Vorschlag für einen Precursorzustand auf dem Katalysator HA-HPV	84
4.1.3.5 Diskussion der Ergebnisse	87
4.2 Katalysatorsystem Silika-Alumina/Alkohol	88
4.3 Katalysatorsystem Vanadium-Phosphoroxid/Luft/Butan	94
5. Zusammenfassung und Ausblick	98
Anhang 1: Steuerprogramm zur Automatisierung der Anlage	100
Anhang 2: Flußdiagramme der Meßsignalverarbeitung	102
Anhang 3: Precursormodell für die Adsorption	110
Symbolverzeichnis	112
Literaturverzeichnis	116

1. Einleitung

1.1 Temperaturprogrammierte Desorption

Die Adsorption ist eine Voraussetzung der heterogenen Katalyse. Jedes der vielen katalytischen Systeme hat besondere Eigenschaften, die unmittelbar auf den Adsorptionsvorgang einwirken.

Da also die Sorptionseigenschaften z.B. in Bezug auf die Herstellungsparameter eines Katalysators sehr empfindlich reagieren und die Sorptionskonstanten mit der Aktivität und Selektivität eines Katalysators **korreliert** sind, nehmen sie bei der Charakterisierung und Standardisierung von Katalysatoren eine zentrale Stellung ein.

Untersucht man die Kinetik der Desorption von einer Katalysatoroberfläche, so erhält man häufig ohne großen experimentellen Aufwand Aussagen über den Bindungszustand eines Adsorpts ¹⁾. Damit hat man einen wesentlichen Baustein in der Ermittlung der gesamten Reaktionskinetik und des Reaktionsmechanismus einer heterogenen Reaktion. Das Verhältnis von Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit zur Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit bildet die Basis dafür, ob die gesamte Reaktion je nach geschwindigkeitsbestimmendem Teilschritt als stationär, d.h. im Gleichgewicht befindlich oder als instationär betrachtet werden soll.

Um adsorbierte Moleküle von der Oberfläche eines Feststoffes desorbieren zu können benötigt man eine Energie E_d . Stellt man dafür allein thermische Energie zur Verfügung, handelt es sich um eine Thermodesorption.

1) Die Adsorptionsphase (Adsorbat) entsteht durch Wechselwirkung zwischen der Katalysatoroberfläche (Adsorbens) und dem gebundenen Adsorptiv (Adsorpt). Die adsorbierbaren gasförmigen Moleküle werden als Adsorptiv bezeichnet.

Da im allgemeinen desorbierende Stoffe nach Aktivierungsenergien der Desorption getrennt werden können, nennt man diese Untersuchungsmethode "thermische Desorptionsspektrometrie". Wird die Katalysatorprobe unter Verwendung eines bestimmten Temperaturprogramms erhitzt, welches eine einfache Temperatur-Zeit-Funktion besitzt und als Meßgröße direkt die Konzentrationsänderung der adsorbierenden Teilchen oder indirekt die Konzentrationsänderung der Teilchen in der Gasphase verfolgt, so spricht man von temperaturprogrammierter Desorption (TPD).

Beim Studium der Desorptionskinetik nimmt die temperaturprogrammierte Desorption einen sehr wichtigen Platz ein (z.B. /1, 2, 3, 4/). Die TPD-Technik ist aus der Flash-Filament-Technik /18/ hervorgegangen und wurde von Cvetanovic und Amenomiya für Oxid-Katalysatoren entwickelt /1/. Seither wurde diese Technik vielfach modifiziert und damit ihre Möglichkeiten für die Untersuchung poröser nichtmetallischer Adsorbentien erweitert und auf andere Gebiete, insbesondere die Untersuchung katalytischer Reaktionen ausgedehnt. In einer Vielzahl von Artikeln z.B. /5, 7, 8/ sind sowohl verschiedene experimentelle Einrichtungen und Methoden als auch verschiedene Auswerteverfahren und Interpretationen der TPD-Messungen dargestellt.

Grundsätzlich gibt es die Möglichkeit die Thermodesorption unter Vakuum, Atmosphärendruck und Überdruck durchzuführen. Üblicherweise erfolgt die Untersuchung von Katalysatoren unter Atmosphärendruck, jedoch wäre sie auch unter Vakuum oder Überdruck denkbar.

Die Adsorptivzugabe kann dabei sowohl dynamisch in Form von Pulsen oder einem kontinuierlichen Strom oder auch statisch erfolgen. Pulse dienen der definierten Adsorptivzugabe. Bei dem kontinuierlich strömenden Adsorptiv stellt man einen definierten Partialdruck

im Proberaum ein. Die statische Zugabe erfolgt meistens diskontinuierlich.

Auch der Aufheizvorgang eröffnet weitere Variationsmöglichkeiten. Am häufigsten findet man in der Literatur die Anwendung einfach definierter Temperatur-Zeit-Funktionen z.B. /18, 1, 14/. Eine beliebige Temperatur-Zeit-Funktion erfordert zusätzlichen experimentellen Aufwand für die Erfassung des Temperatur-Zeit-Vorgangs, dafür hat man aber immer den richtigen Temperatur-Zeit-Zusammenhang. Einige Autoren wenden auch eine stufenweise Temperaturerhöhung an z.B. /5/. Hier kann jedoch, wie bei sehr niedrigen Aufheizraten, die Möglichkeit existieren, daß der Adsorptzustand sich vor dem Ende der Desorption ändert.

Folgende Tabelle zeigt die üblicherweise bei der Thermodesorption angewendeten Meßsysteme.

Tabelle 1.1

Verschiedene Thermodesorptionstechniken

	Signaldetektion					
	Gasphase				Festphase	
	Gesamt-signal		Speziesuntersch.		Gravimetrie	Spektrometrie
	Wärmeleitfähigkeit-detekt. W.L.D.	Druckmessung	Gaschromatogr. G.C.	Massenspektrometer M.S.		
Vakuum		/18,26/			/12/	
Atmosphärendruck	/53/		/5/	/53/		

1.2 Problemstellung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Untersuchung und Diskussion der Anwendungsmöglichkeiten der TPD und ihre Begrenzungen bei der Charakterisierung von Katalysatoroberflächen und der heterogenen Katalyse sowie die kritische Analyse der quantitativen Aussage der TPD-Spektren.

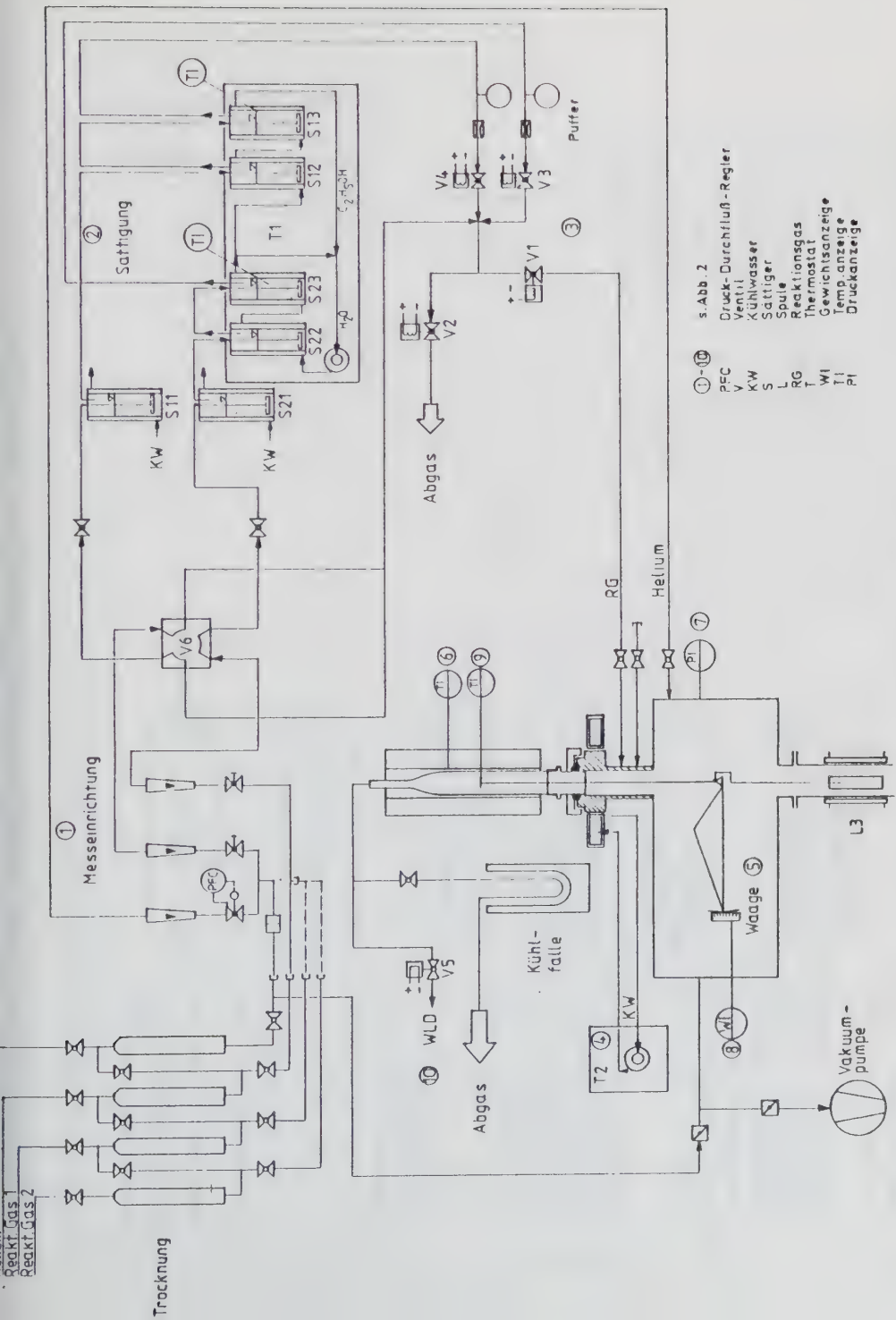
Damit sowohl die nachfolgende numerische und analytische Auswertung als auch der Vergleich verschiedener kinetischer Modelle für das Desorptionsgeschehen jederzeit möglich sind, wurde die Anlage, die in Abschnitt 2 beschrieben ist, automatisiert und mit einem Prozeßrechner (Siemens 330) gekoppelt, der die Steuerung und die Datenerfassung übernahm. Die quantitative Aussagekraft von TPD-Spektren wird am Beispiel des Systems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Wasser}$ untersucht (siehe Abschnitt 4.1). Da hier die numerisch erhaltenen und die nach den bekannten analytischen Auswertemethoden gefundenen Ergebnisse kritisch gegenübergestellt werden können, eignet sich dieses System in besonderem Maße zur Prüfung der Anwendbarkeit der verschiedenen Modelle und Auswerteverfahren.

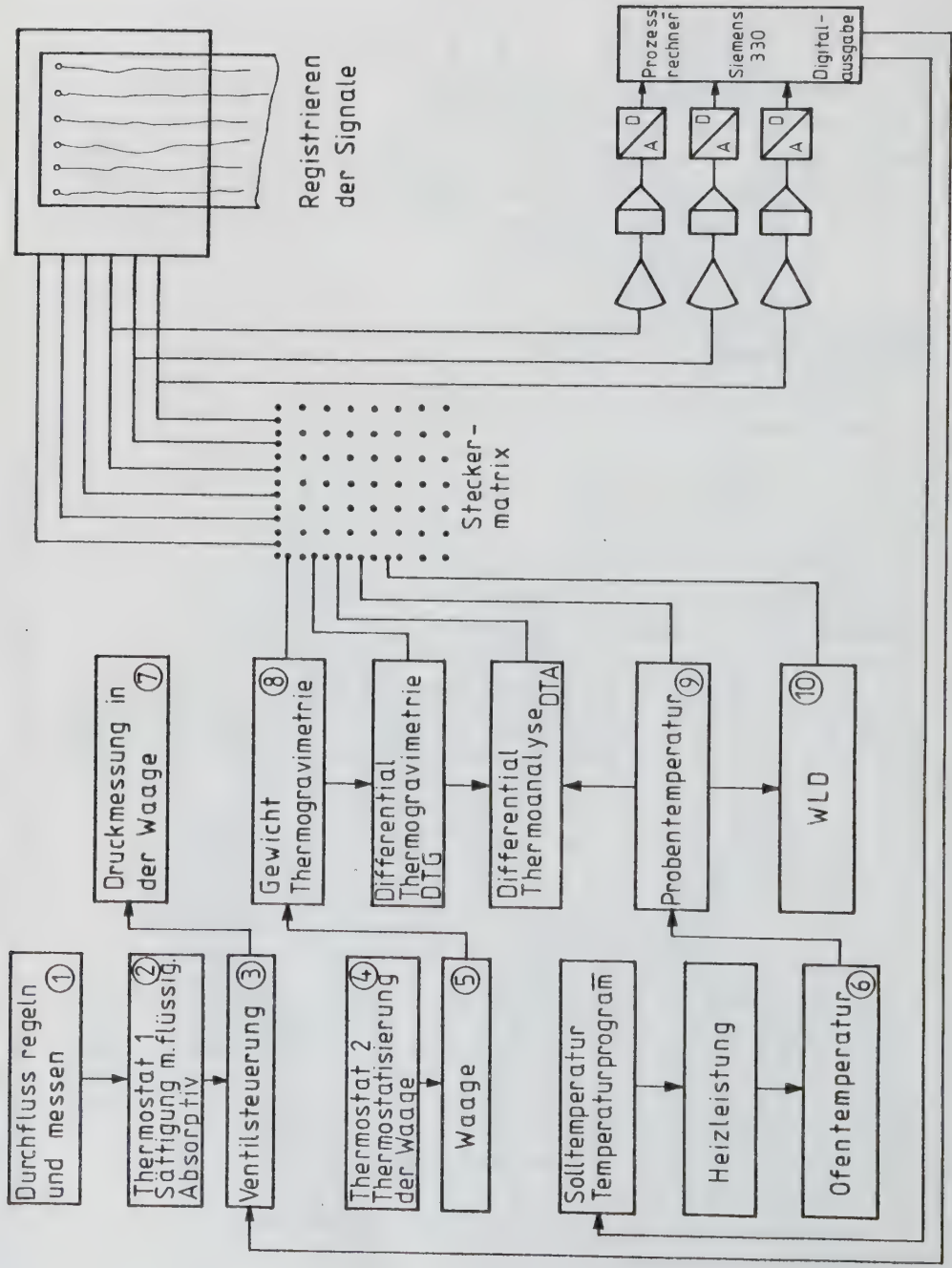
2. Experimenteller Teil

2.1 Versuchsanordnung

Die Abb. 1 und 2 zeigen schematisch die Bausteine der benutzten Apparatur und im Blockschema die einstellbaren Parameter und die Meßsignale.

Die Anlage besteht aus einem Gaszuführungssystem, einem Simultan-Thermo-Analysengerät Typ STA 429 der Firma Netzsch, einem Interface sowie einer Schnittstelle zur Rechnersteuerung und zur Datenerfassung und Registrierung.





Blockschema für die temperaturprogrammierte Desorption

2.1.1 Gaszuführung

Adsorptions-Desorptionsversuche sind meistens zeitaufwendig; werden sie dann noch wie hier unter dynamischen Bedingungen durchgeführt, wobei ein ständiger Gasstrom die Probe umspült, ist es erforderlich, hochgereinigte Gase zu verwenden, um Fehlermöglichkeiten auszuschließen. Die hier aufgebaute Gaszuführungseinrichtung ermöglicht den raschen Auf- und Umbau verschiedener Gaswege, die leichte Austauschbarkeit mehrerer Trocknungs- und Reinigungsmodule, die untereinander verbunden werden können, und den problemlosen Anschluß an die Kontrollelemente. So kann die Reinheit der jeweils verwendeten Gase auch gewährleistet werden.

Die Abb. 1 stellt eine typische Verschaltung der Elemente dar. Helium aus einer Vorratsflasche wird über einen Druckminderer entspannt, durch das Reinigungssystem geleitet und nachfiltriert. Schon gereinigt wird der Heliumstrom über zwei Nadelventile, einem Durchflußregler für variablen Nachdruck (Brooks-Elf Durchflußregler, Modell 8744) und einem Kapillar-by-pass in vier Ströme aufgeteilt, die mit Schwebekörper-Durchflußmessung gemessen werden. Der Kapillar-by-pass dient zum Befüllen der Waage nach einer Evakuierung von Waage und Reaktionsraum. Der geregelte Gasstrom geht direkt in den Waageraum als Spülgas. Die anderen beiden Ströme sind Trägergasströme, die entsprechend der Temperatur des Kryostaten (Cobra Kälte-Thermostat KT 40 S) mit verschiedenen Adsorptiv-Dämpfen gesättigt sind. Über ein Sechsweg-Ventil (Carlo-Erba) wird das gewünschte Adsorptiv gewählt. Nach jedem Sättiger dämpft ein RC-Puffer die Druckschwankungen.

2.1.2 Thermowaage

2.1.2.1 Das Wägesystem

Das Wägesystem (Abb. 3) arbeitet nach dem Prinzip der Kombination einer Substitutionswaage mit einer elektrischen Kompensation. Die Gewichtsänderung wird durch eine elektromagnetische Kraft kompensiert. Diese elektromagnetische Kompensation entspricht dem optischen Bereich einer Neigungswaage. Die den elektrischen Bereich übersteigenden Gewichte werden mittels Gewichtssatz substituiert (Substitutionswaage). Eine magnetische Dämpfung läßt die Balkenschwingungen abklingen. Das induktive Abtastorgan besteht aus zwei gleichen Meßspulen auf gemeinsamer Achse L_1 und L_2 und einem mit dem Probenträger verbundenen Tauchanker mit ferromagnetischem Kern. Dieser induktive Wegaufnehmer, der als eine Hälfte einer Wheatstone-Brücke angeschlossen wird, erzeugt eine, der ferromagnetischen Kernverschiebung proportionale Spannung U_A , die zum automatischen Nachgleichen des Kraftsystems aufgebracht wird. Das Gleichgewicht wird in einer Position hergestellt, in der die auftretende elektromagnetische Kraft exakt das Gleichgewicht des Balkens wieder herstellt. Diese elektromagnetische Kraft ist durch den die Spule L_3 durchfließenden Strom gekennzeichnet und greift am beweglichen Magnet M an. Der diese Spule durchfließende Strom ist proportional der Spannung U_A und damit nur von Gewichtsänderungen abhängig. Die Elektronik speist die Brücke mit einer Trägerfrequenzspannung U_B , verstärkt die Brückenverstimmungsspannung U_A und bringt die Leistung für das Kraftsystem auf.

2.1.2.2 Temperatursteuersystem

Die Abb. 4 zeigt das Blockschema des Temperatursteuersystems. Es handelt sich um das Steuersystem 400 der Firma Netzsch, das als PI-Regler mit einem Linearisierungsmodul für einen

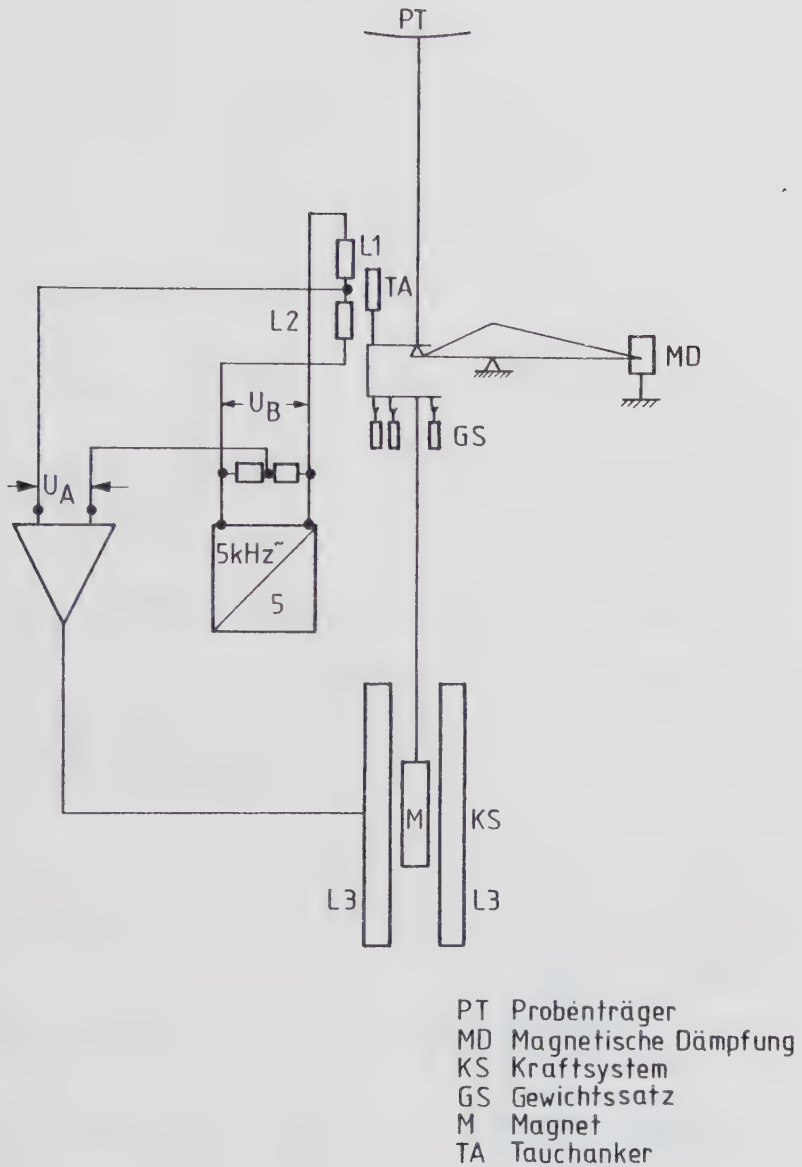


Abb.: 3
 Das Wägesystem

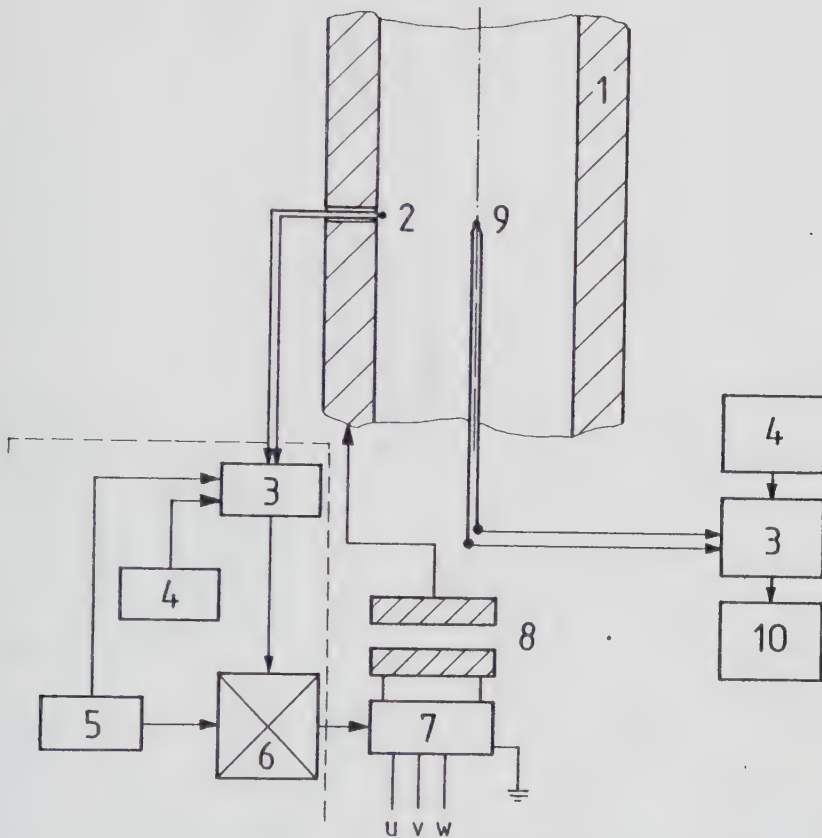
an der Ofenwand liegenden 10 %-igen Platinrhodium-Platin Meßfühler, einer Raumtemperaturkompensation und programmierbarem Sollwertgeber aufgebaut ist. Es regelt die gesteuerte und galvanisch getrennte Leistungseinheit für den bifilaren SiC-Netzsch-Ofen "404 S 1550°C (Leistungseinheit Thyristor Thy 3,5)". Die Solltemperatur und das Temperaturprogramm werden auf der Frontplatte des Temperatursteuerungspanels mechanisch-digital vorgegeben. Die eigentlich interessierende Probestemperatur wird mit einem linearisierten Temperatureinschub (Gerätetyp 6.8.14 der Firma Netzsch) gemessen. Das gelieferte temperaturproportionale Analogsignal wird wegen einer eingebauten automatischen Gegenspannungskompensation (15 mal 5 mv positiv oder negativ) im ganzen Bereich ohne Umschaltung der Ausgangsempfindlichkeit ($1^{\circ}\text{C}/\text{mm}$) registriert.

2.1.3 Überprüfung der Linearität der $T(t)$ -Verläufe

Die Methode der temperaturprogrammierten Desorption setzt eine bekannte Temperatur-Zeit-Funktion voraus, um aus den gemessenen Spektren Auskunft über die kinetischen Parameter der Desorption zu erhalten. Beachtet man folgende experimentellen Bedingungen:

- Das Steuerthermoelement erfaßt nicht die Probestemperatur
- ein dünnwandiges Quarz-Schutzrohr steht zwischen Ofen und Katalysatorprobe. (Durch Wärmeleitung in der Wand dieses Rohres kann sich an der Probe ein anderer Temperaturverlauf ergeben)
- ein ständiger Gasdurchfluß, dessen Massenstrom und Wärmeleitfähigkeit sich mit der Zeit ändern können strömt durch das Schutzrohr
- thermische Effekte in unmittelbarer Nähe der Probe sind vom Regelkreis nicht kompensierbar,

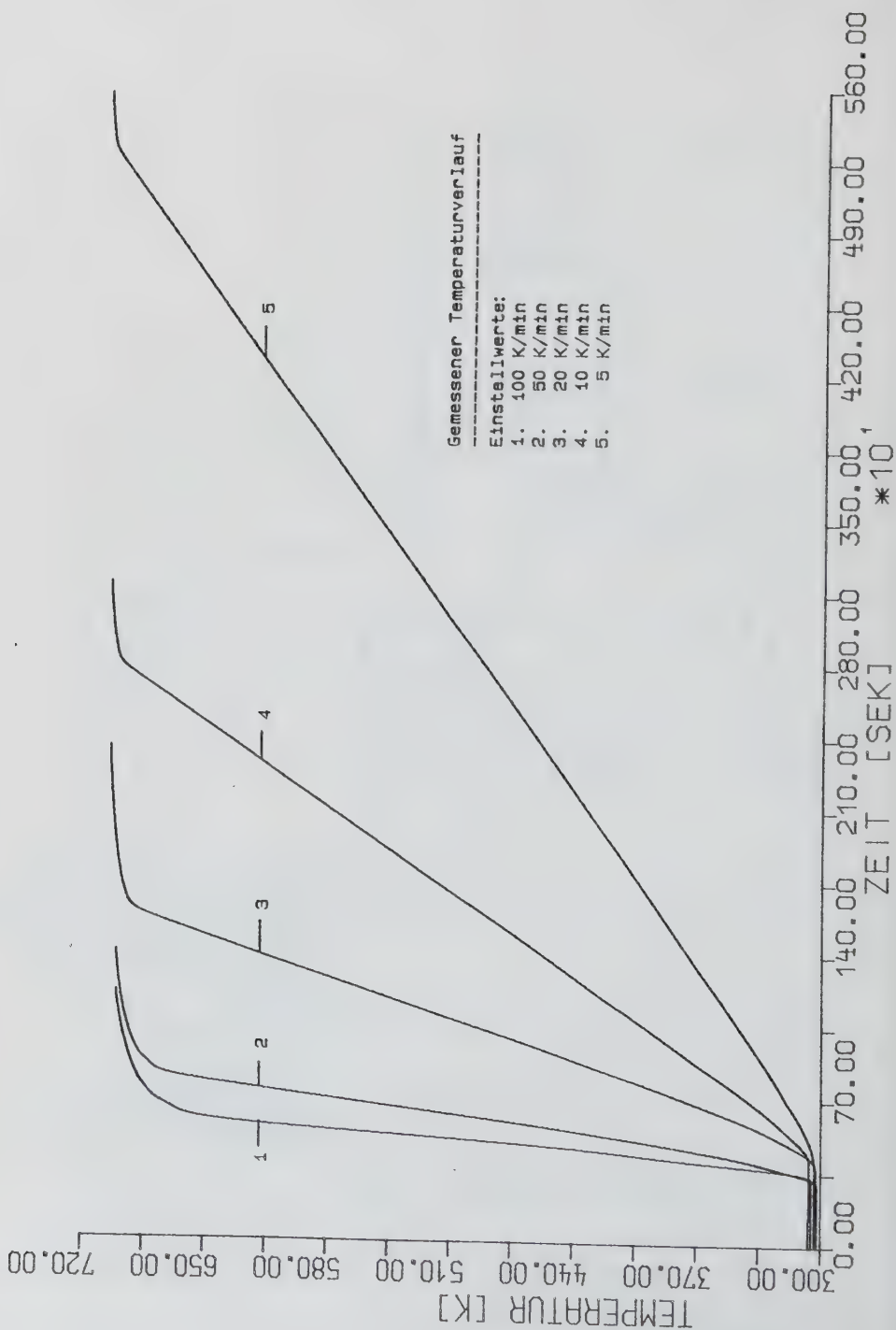
so ist es erforderlich die Linearität des $T(t)$ -Verlaufs aller zur Verfügung stehender Temperaturprogramme an der Probe zu überprüfen.



- 1 Bifilares SIC Heizelement
- 2 Regelthermoelement 10%Pt-Rh-Pt
- 3 Temperatur-Linearesierung
- 4 Temperatur-Kompensation
- 5 Sollwertgeber
- 6 PI-Regler
- 7 Leistungseinheit
- 8 Trafo
- 9 Probenthermoelement
- 10 Probentemperaturs Ausgang u. Anzeige

Abb.:4

Blockschema des Temperatur-Steuer-Systems



Ableitung des gemessenen Temperaturverlaufs
nach der Zeit

Einstellwerte:

1. 100 K/min
2. 50 K/min
3. 20 K/min
4. 10 K/min
5. 5 K/min

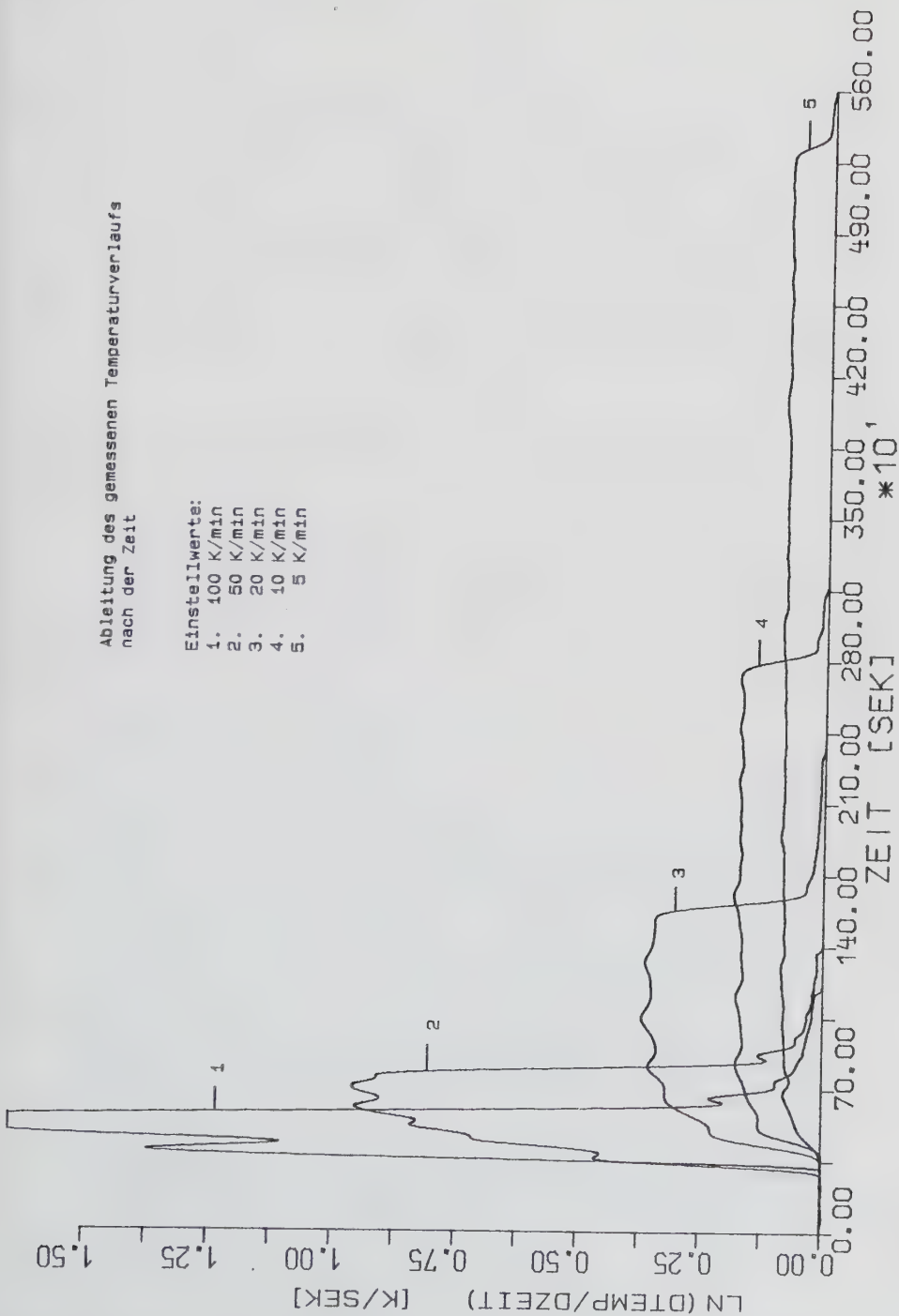


Abbildung 8

Zu diesem Zweck wurde für das Ausgangssignal des linearisierten Temperatureinschubs mit Hilfe des Prozeßrechners die Ableitung des Signals nach der Zeit gebildet.

Für diese Kontrollmessungen wurde, wegen seiner hohen Wärmeleitfähigkeit ein bei Desorptionsmessungen üblicher Heliumdurchfluß eingestellt und die von Netzsch empfohlene optimale Einstellung des Regelkreises entsprechend der benutzten Regelstrecke vorgenommen (Verstärkung $X_p = 5$, Nachstellzeit $T_n = 6$).

In Abb. 5 sind die gemessenen Temperaturverläufe und in Abb. 6 die $\frac{dT(t)}{dt}$ Kurven dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, daß in verschiedenen Temperaturbereichen je nach Aufheizgeschwindigkeit Abweichungen von der Linearität auftreten. Die Krümmung des $T(t)$ -Verlaufs wird um so größer, je höher die Aufheizrate ist. Die Form der Desorptionsspektren wird dadurch beeinflusst. Nähme man nun für die Auswertung Linearität des Temperaturverlaufs an (TPD), so verfälschte man insbesondere bei hohen Aufheizraten die so bestimmten kinetischen Parameter.

Da das Gerät viele verschiedene Thermoanalyse-Möglichkeiten bietet, ist es sinnvoll und notwendig, daß Regelthermoelement und Probenthermoelement getrennt sind. Auch ist es für Thermo-desorptionsuntersuchungen manchmal vorteilhaft, wenn eine von der Katalysatorprobe möglicherweise erzeugte Temperaturänderung nicht weggeregelt wird, weil man so eventuell ablaufende Oberflächenreaktionen erkennen kann. Es wurde deshalb entschieden, den Regelkreis in der vorhandenen Form zu lassen, den gemessenen Probetemperaturverlauf mit abzuspeichern, und die Spektrenanalyse mit der momentan gemessenen Temperatur durchzuführen. So erweitert man die Möglichkeiten der Auswertung von Thermodesorptionsspektren und kann über den gemessenen $T(t)$ -Verlauf entscheiden, ob es möglich ist, diesen durch eine einfache Temperatur-Zeit-Funktion zu ersetzen.

2.1.4 Weitere Thermoanalyse-Möglichkeiten

Ein hochempfindlicher Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zur Erfassung der während einer Temperaturänderung aus einer Probe austretenden Desorptiv-Konzentrationen und ein Differenz-Thermo-Analyser (DTA) zur Untersuchung des Wärmeumsatzes bei physikalischen Zustandsänderungen und chemischen Reaktionen vervollständigen die Meßmöglichkeiten des verwendeten Thermo-analysers.

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Allgemeine Merkmale

Bei allen Experimenten wurde Helium wegen seiner hohen Wärmeleitfähigkeit, geringen Dichte und unbedeutenden chemischen Aktivität als Spülgas und Trägergas benutzt. Diese drei Eigenschaften gelten entsprechend für die Empfindlichkeit des WLD sowie für die Genauigkeit und Zuverlässigkeit bei gravimetrischen Messungen der Chemisorption.

Für jedes Katalysator-Adsorptiv sind eine Reihe von Vorversuchen zu machen, um die Einstellparameter abschätzen zu können¹⁾. Dabei ist auf folgendes zu achten:

- der Inertgasdurchsatz soll für den Schutz der Waage während des ganzen Versuchs ausreichen. Ein sehr hoher Durchsatz durch die Waage ruft andererseits einen Gewichtsversatz bei der Gravimetrie hervor
- bei einer Temperaturerhöhung soll immer ein Gasstrom fließen, um die elektrischen Anschlüsse im Waageraum zu schützen

1) Da die Temperaturkompensation nur im Bereich 0 - 40°C gilt, ist eine Thermostatisierung der Waage auf Raumtemperatur erforderlich, um die genaue Probertemperatur messen zu können.

- jeder Druckstoß in der Waage sollte vermieden werden
- der maximale Überdruck, den die Waage verträgt, ist 0,5 bar
- lokale Temperaturänderungen rufen auch vorübergehende Gewichtsänderungen hervor. Die Größe solcher Gewichtsänderungen hängen von der Dichte des Spülgases ab. Es ist zweckmäßig (siehe Abschn. 3.1) kleine Einwaagen (möglichst einschichtiger Proben) einzusetzen
- die Form und Lage eines Desorptionsspektrums wird von der Gasdurchflußgeschwindigkeit beeinflusst. Es wird bei einem geringen Gasdurchsatz erheblich verbreitert und zu höheren Temperaturen hin verschoben. Bei kleineren Einwaagen aber war es immer möglich, einen Bereich zu finden, in welchem praktisch keine Veränderung der Desorptionskurven auftrat und keine gravimetrische Störung verursacht wurde. In diesen Bereich wurden die Meßbedingungen für die Desorption gelegt.
- nachdem die zu einer Versuchsreihe erforderlichen Gasdurchflüsse definiert sind, sollte ein Blindversuch gemacht werden. Dabei sind einerseits die durch Anströmdrucke und Ventil-schaltungen, andererseits durch höhere Aufheizgeschwindigkeiten verursachten scheinbaren Gewichtsänderungen festzustellen. Wenn solche vorhanden sind müssen sie bei der Spektrenauswertung mit berücksichtigt werden.

2.2.2 Adsorptions- und Desorptionsvorgang

Die Adsorption von Gasen und Dämpfen erfolgte immer aus einem Trägergasstrom.

Die Konzentration eines Adsorptivs im Reaktionsraum wurde durch die Vermischung zweier Gasströme eingestellt und zwar dem Trägergasstrom, der das Adsorptiv bis zur Sättigungskonzentration enthielt oder einem Reaktionsgasstrom und dem aus reinem Helium bestehenden Spülgas.

Der Spülgasstrom, der durch die Waage geleitet wird, verhindert, daß korrosive Gase der Waage schaden oder fremde Gase die erwartete Atmosphäre verunreinigen.

Es ist also erforderlich, daß ein für jede Adsorptivart und -menge entsprechender Spülgasstrom durch die Waage fließt. Der gesamte Massendurchfluß an Helium muß mindestens so groß wie der Massendurchfluß des Adsorptivs sein.

Der Partialdruck im Proberaum läßt sich durch folgende Gleichung berechnen /68/:

$$p = p_s \left(\frac{F_T}{F_T + F_S \left(1 - \frac{p}{p_s} \right)} \right) \quad (2.2.2-1)$$

Dabei ist:

F_T = Durchfluß des Trägergases

F_S = Durchfluß des Spülgases

P = Gesamtdruck im Proberaum

p_s = Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs

p = Partialdruck des Adsorptivs im Proberaum

Die Temperatur der Sättigungsgefäße soll immer unterhalb der Raumtemperatur liegen, um Kondensationen in der Zuleitung zu vermeiden, da diese aus konstruktiven Gründen nicht beheizt werden kann.

Die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit wurde gravimetrisch gemessen. Die momentane Temperatur, das Gewicht, die Gewichtsänderung und die Gasphasekonzentration können simultan erfaßt und gespeichert werden.

2.2.3 Versuchsablaufsteuerung und Konstanzkriterien

Der Ablauf eines Versuchs läßt sich mittels weniger Parameter steuern. Nach Einstellung der Gasdurchsätze, der Adsorptionstemperatur und des Temperaturprogramms kann man den Versuchsablauf automatisieren, indem man die Magnetventile ansteuert, das Temperaturprogramm stoppen oder

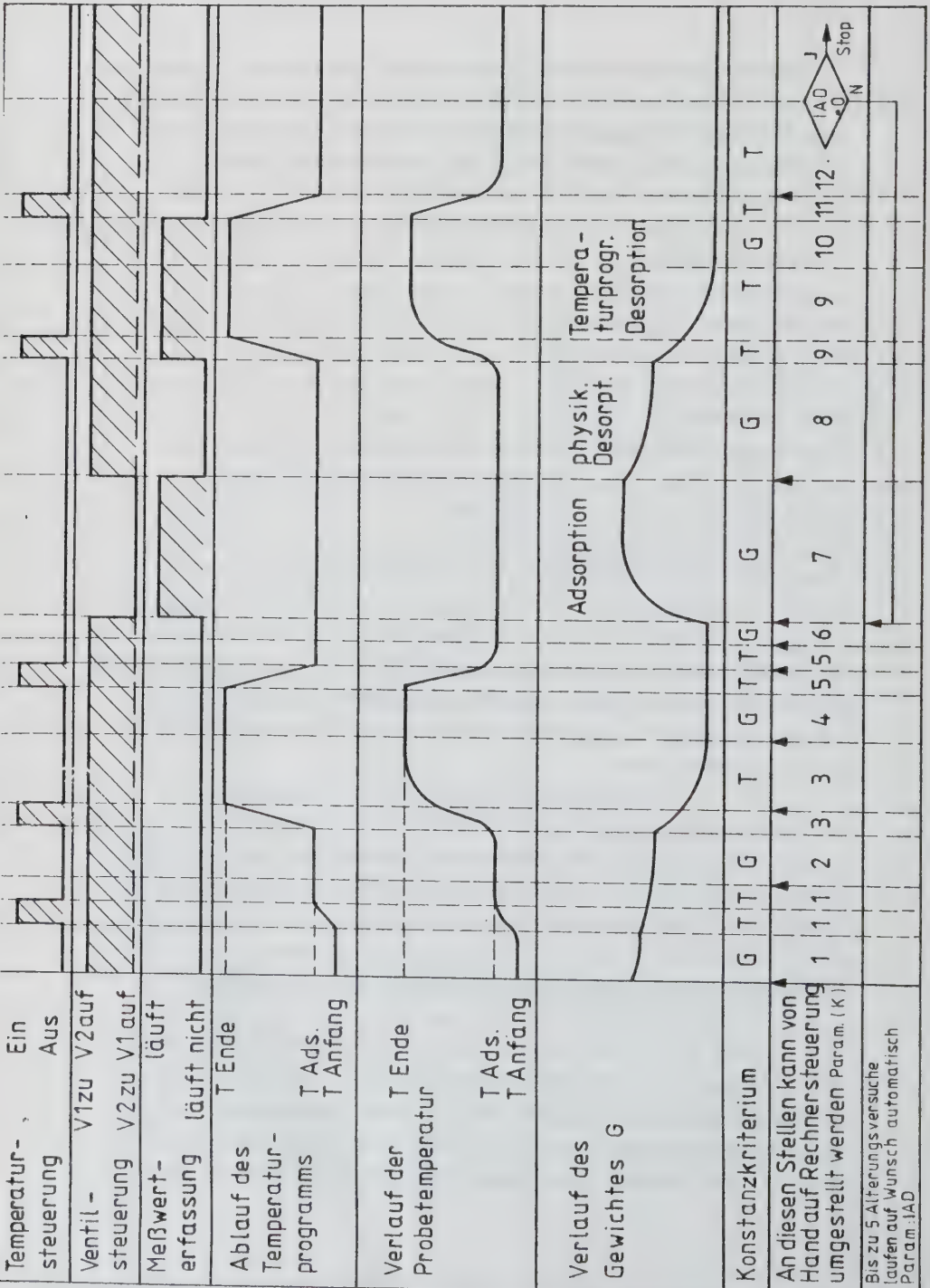


Abb. 7: Rechnergesteuerter Ablauf des Temperaturprogramms

starten läßt und die Überprüfung von Konstanzkriterien ermöglicht. Dafür wurde ein Programm entwickelt (siehe Anhang 1) das die ganze Anlagensteuerung übernimmt und die Erfassung und Speicherung der Daten organisiert. Das experimentelle Kriterium für die Einstellung des stationären Zustandes (prozentuale Änderung bezogen auf die Einwaage) und für die Temperaturkonstanz ist in das Programm einlesbar.¹⁾

Die Abb. 7 zeigt den rechnergesteuerten Ablauf einer temperaturprogrammierten Desorption.

3. Theoretische Betrachtungen

3.1 Allgemeine Darstellung des gesamten Desorptionsvorgangs

Anders als bei glatten Oberflächen setzt sich die Freisetzung von Molekülen aus porösen, körnigen Sorbenzien aus folgenden Stadien zusammen:

- a) dem Desorptionsakt der Moleküle von der Adsorbensoberfläche
- b) der Diffusion aus dem Korninneren an die Kornoberfläche
- c) der Diffusion von der äußeren Oberfläche des Korns in den Trägergasstrom
- d) der Fortführung der Adsorptivmoleküle mit dem Trägergasstrom.

Es ist ferner zu beachten, daß nicht nur wegen der porösen Struktur, sondern auch wegen der meist erforderlichen relativ niedrigen Aufheizrate, Rückadsorption (Readsorption) während der Desorption sehr begünstigt wird. Jeder Teilschritt und damit auch die Nettodesorptionsgeschwindigkeit wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Beispielsweise wirken bei Versuchen mit mehreren Adsorbensschichten die Heterogenität der Kornschüttung, die Korngröße, die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases, die Anwesenheit von Konvektion

1) Alle Programme sind in den Platten TPD - Programme und TPD - Daten 1 und Daten 2 gespeichert. Auf der Cyber liegen Daten und Programme auf dem Permanentfile IWC128

und Temperaturgradienten in der porösen Struktur (im Korn und in der Schüttung) etc.. Die exakte Bestimmung des individuellen Einflusses jedes Faktors ist sehr schwierig vor allem, weil sie meistens nur über indirekte Angaben erfolgen kann, die nicht immer in eindeutiger Beziehung mit dem betrachteten Mechanismus stehen.

Das folgende mathematische Modell stellt, unabhängig von der expliziten funktionellen Gestalt der Kinetik und in Abwesenheit von Konvektion und Temperaturgradienten in der porösen Struktur, den gesamten Vorgang in der Gasphase und auf der Oberfläche quantitativ dar:

Gasphasebilanz

Die Abbildung 8 zeigt ein Schema des Desorptionssystems, welches modelliert wird. Die Bilanzgleichung für den unbehindert durchströmten Raum (Freiraum), unter der Voraussetzung, daß eine intensive Vermischung der aus der Probe entweichenden Moleküle mit dem Trägergas stattfindet, gibt der nachstehende Ansatz wieder /10, 11/.

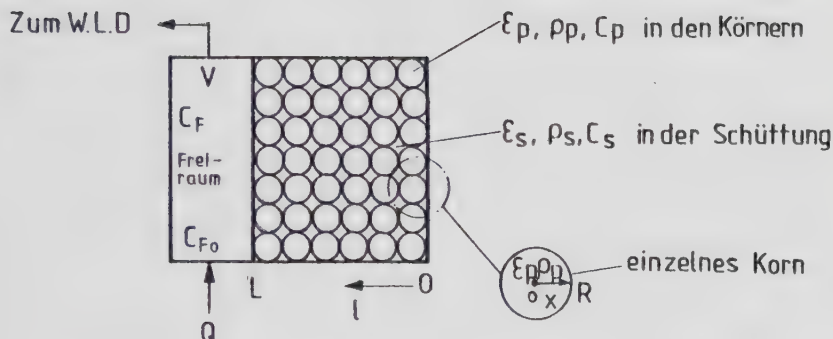
$$QC_{F0} - QC_F - DA \left. \frac{\partial C}{\partial l} \right|_{l=0} = V \frac{dC_F}{dt} \quad (3.1-1)$$

Dabei gelten folgende Randbedingungen:

$$C|_{l,t} = C_F$$

$$C_F|_{t=0} = 0$$

Die Konzentration im Strömungskern C_F sei wegen der Vermischung annähernd einheitlich angenommen. A bedeutet dabei die vom Spülgas überstrichene Oberfläche der Probe.



ϵ_p Kornporosität $[\text{cm}^3/\text{cm}^3]$

ρ_p Korndichte $[\text{g}/\text{cm}^3]$

C_p Konzentration im Inneren eines Korns $[\text{Moleküle}/\text{cm}^3]$

R Kornradius $[\text{cm}]$

$0 < x \leq R$

ϵ_s Schüttporosität $[\text{cm}^3/\text{cm}^3]$

ρ_s Schüttdichte $[\text{g}/\text{cm}^3]$

C_s Konzentration an der äußeren Oberfläche d. Körner $[\text{Moleküle}/\text{cm}^3]$

L Schütthöhe $[\text{cm}]$

$0 < l \leq L$

Q Vorbeiströmendes Trägergas $[\text{cm}^3/\text{sek}]$

V Volumen der Meßzelle $[\text{cm}]$

C_F Konzentration im Strömungskern $[\text{Moleküle}/\text{cm}^3]$

C_{F0} Konzentration im Strömungskern bei der Zeit $t=0$ $[\text{Moleküle}/\text{cm}^3]$

ABB. 8 Schematische Darstellung des modellierten Desorptionssystems

Die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung in einem Volumenelement in der Schüttung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{D}{\epsilon_s} \frac{\partial^2 C_s}{\partial l^2} - a' D_{eff} \left. \frac{\partial C_p}{\partial x} \right|_{x=R} = R \quad (3.1-2)$$

mit den Randbedingungen

$$C_p|_{R,t} = C_s$$

$$\left. \frac{\partial C_s}{\partial l} \right|_{l=0} = 0$$

$$C_s|_{t=0} = 0$$

wobei ϵ_s die Schüttungsporosität, a' die spezifische äußere Oberfläche der Körner pro Volumeneinheit der Schüttung, C_s die Konzentration an der äußeren Oberfläche der Körner und C_p die Konzentration im Inneren eines Korns ist. Für sphärische Sorbenskörner mit dem Radius R lauten die Bilanzgleichung für das Korninnere und die zugehörigen Randbedingungen /10, 11/:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{\epsilon_p} \left[\frac{\partial^2 C_p}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial C_p}{\partial x} \right] - \frac{\alpha_p}{\epsilon_p} r_a + \frac{\alpha_p}{\epsilon_p} r_d \quad (3.1-3)$$

$$C_p|_{R,t} = C_s$$

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

$$C_p|_{t=0} = 0$$

ϵ_p bedeutet die Kornporosität in cm^3/cm^3 (Porenvolumen bezogen auf Volumen des porösen Korns). r_d ist die Desorptionsrate in Moleküle/ cm^2 Sekunde. r_a ist die Adsorptionsrate (Readsorptionsrate).

α ist die Sorbensoberfläche pro Gramm Katalysator und ρ_p die Korndichte in g/cm^3 Korn.

Oberflächenbilanz: Die Bilanzgleichung auf der Oberfläche des Sorbens lautet: /10, 11/

$$\frac{\partial n}{\partial t} = r_a - r_d \quad (3.1-4)$$

$r_a = r_a(C_p)$, d.h. es wird angenommen, daß fast die gesamte Adsorptionsoberfläche in den Poren zu finden ist.

Mit den Randbedingungen

$$n|_{t=0} = n_0$$

$$C_p|_{t=0} = 0$$

n ist die Anzahl der zur Zeit t , n_0 ist die der zur Zeit $t = 0$ adsorbierten Teilchen/Flächeneinheit.

Unter der Voraussetzung, daß die aus der Oberfläche befreiten Moleküle und das ursprüngliche Adsorptiv identisch sind (global reversibles System) kann man die Adsorptionsrate, ohne Beschränkung der allgemeinen Gültigkeit, folgendermaßen ausdrücken:

$$r_a = FC(x, l) S(\theta, T) \quad (3.1-5)$$

Dabei ist $FC = \left(\frac{RT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} C$ die Zahl der Moleküle, die nach der kinetischen Gastheorie pro Sekunde auf 1 cm^2 Oberfläche auf-treffen. S ist der Haftkoeffizient, eine dimensionslose Zahl ≤ 1 , die den Bruchteil der zu einer Adsorption führenden Stöße von Gasphasemolekülen mit der Oberfläche angibt. S ist abhängig von Belegungsgrad der Oberfläche $\theta = n/n_m$ und von der Temperatur T .

Die Desorptionsrate r_d ist vom Belegungsgrad, von der Temperatur und im allgemeinsten Fall auch von der Stelle (x, l) in der Adsorbensprobe abhängig:

$$r_d = r_d(x, l, \theta, T) \quad (3.1-6)$$

Führt man die Gleichungen 3.1-5 und 3.1-6 in Gleichung 3.1-4 ein, so erhält man

$$n_m \frac{d\theta}{dt} = - r_d(x, l, \theta, T) + FC(x, l) S(\theta, T) \quad (3.1-4 a)$$

n_m ist dabei die maximale Anzahl von Molekülen pro Flächeneinheit in einer Monoschicht. Nimmt man die Adsorptions- und Desorptionsgeschehen als von der Stelle in der Probe unabhängig an, so kann man die Gleichung 3.1-4 a als totale Differentialgleichung betrachten:

$$n_m \frac{d\theta}{dt} = - r_d(\theta, T) + FCS(\theta, T) \quad (3.1-4 b)$$

Falls eine a priori-Heterogenität der Oberfläche zugelassen wird, läßt sich für jeden einzelnen Zustand "i" des Adsorpts folgende Bilanzgleichung aufstellen

$$n_{m_i} \frac{d\theta_i}{dt} = - r_{d,i}(\theta_i, T) + FCS_i(\theta_i, T) + \sum_{j \neq i} r_{ij} \quad (3.1-4 c)$$

r_{ij} bedeutet, daß Moleküle die sich im Adsorptionszustand i befinden in den Zustand j umwandeln können und umgekehrt.

Die verschiedenen Adsorptionszustände sind also nicht nur über die gemeinsame Gasphase, sondern auch durch die Übergangsterme r_{ij} miteinander verkoppelt /9/.

Die gesamte Bilanzgleichung lautet dann

$$\sum_i n_{m_i} \frac{d\theta_i}{dt} = n_m \frac{d\theta}{dt} = - \sum_i r_{di} + FC \sum_i S_i \quad (3.1-4 d)$$

wobei berücksichtigt wurde, daß $\sum_{ij} r_{ij} = 0$ ist.

Mit der Reduktion der Schütthöhe vermindert sich die Rolle des durch Gleichung 3.1-2 beschriebenen Diffusionsvorgangs in der Schüttung; dann kann man bei Einsichtsproben die je Sekunde durch einen Querschnitt von 1 cm^2 diffundierende Stoffmenge durch den Term $D_{\text{eff}} \frac{\partial C_p}{\partial t}$ ausdrücken und Gleichung 3.1-1 nimmt folgende Form für den reinen Desorptionsvorgang an:

$$V \frac{dC_F}{dt} = -QC_F - AD_{\text{eff}} \left. \frac{\partial C_p}{\partial x} \right|_{x=R} \quad (3.1-1 \text{ a})$$

mit

$$C_p \big|_{x=R} = C_F$$

$$C_F \big|_{t=0} = 0$$

Die Gleichungen 3.1-3 und 3.1-4 bleiben dabei unverändert. Das Gleichungssystem 3.1-1 a, 3.1-3 und 3.1-4 ist identisch mit dem mathematischen Modell von Gorte /10/ und Herz /11/.

Je kleiner der Kornradius ist, desto weniger Bedeutung hat die innere Diffusion. Bei pulverförmigen Sorbenzien gilt daher folgende Bilanzgleichung in der Schüttung:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{D}{\epsilon_s} \frac{\partial^2 C_s}{\partial l^2} - \frac{\alpha p_s}{\epsilon_s} r_a + \frac{\alpha p_s}{\epsilon_s} r_d \quad (3.1-2 \text{ a})$$

$$\left. \frac{\partial C_s}{\partial l} \right|_{l=0} = 0$$

$$C_s \big|_{t=0} = 0$$

Die Gleichungen 3.1-1 und 3.1-4 bleiben dabei unverändert. Verschiedene experimentelle Bedingungen sind also nach verschiedenen Formen des allgemeinen Modells zu analysieren, sogar bei ein- und demselben katalytischen System (Katalysator-Adsorptiv).

Verlaufen die Diffusionsvorgänge im Korninnern und zwischen den Körnern schnell, so tritt bei jeder Konzentrationsänderung sofort ein vollständiger Konzentrationsausgleich zwischen Probe und Spülgas auf. Damit sind die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge lageunabhängig und die je Sekunde aus der Probe desorbierte Stoffmenge ist:

$$- AD \left. \frac{\partial C_s}{\partial l} \right|_l = L = A \alpha \rho (r_d - r_a) \quad (3.1-7)$$

Ist auch das Volumen der Meßzelle V klein genug gehalten, so daß keine momentane Stoffanhäufung in dem Meßvolumen auftreten kann, dann gilt $V \frac{dC_F}{dt} \rightarrow 0$ z.B. /10/.

Unter dieser Voraussetzung erhält man für den konvektiven Massentransport (Gleichung 3.1-1)

$$- QC_F - DA \left. \frac{\partial C}{\partial l} \right|_l = L = 0 \quad (3.1-1 b)$$

Unter den Annahmen 3.1-7 und 3.1-1 b geht das allgemeine Modell also in die von Cvetanovic und Amenomiya /1/ verwendete Gleichung über

$$QC_F = \alpha \rho A L (r_d - r_a) \quad (3.1-8)$$

3.2 Theorie der Nettodesorptionsgeschwindigkeit

Durch geeignete experimentelle Bedingungen (z.B. Schichthöhe gleich Kornhöhe und kleine Korngröße) ist es möglich den Unterschied zwischen der Kinetik der Sorbensschicht und den Einzelkörnern verschwinden zu lassen und in einigen Fällen auch die Rolle der Diffusion im Inneren des Korns klein zu halten. Die Readsorption ist aber stets zu berücksichtigen /1, 10, 11/. Das führt zu dem Schluß, daß auch bei den experimentell vorteilhaften gravimetrischen Messungen, bei denen direkt die Konzentrationsänderung auf

der Oberfläche (Gleichung 3.1-4) gemessen wird, der Massentransport eine Rolle spielt, da die Readsorption auf der Sorptionsoberfläche der (unmittelbar anschließenden) Gasphasenkonzentration C_p (Gleichung 3.1-3) proportional ist. Die Netto-desorptionsgeschwindigkeit bei insgesamt - reversiblen Systemen¹⁾ wo die vorhandene Gasphasenkonzentration von der Entleerung der Oberfläche herrührt, läßt sich in der allgemeinsten Form folgendermaßen ausdrücken:

$$\frac{d\theta}{dt} = - K(\theta, T) \exp(-E(\theta)/RT) \quad (3.2-1)$$

Da diese Gleichung nicht modellspezifisch ist kann man damit keine detaillierte Information über den Prozeß gewinnen. $K(\theta, T)$ und $E(\theta)$ sind nur empirische Parameter.

Es ist also erforderlich, die Gleichung im Rahmen eines bestimmten Modells zu analysieren. Je spezifischer das Modell, desto detaillierter ist die physikalische Information. Allein aus der Analyse und quantitativen Auswertung von Desorptionsspektren kann man aber zwischen verschiedenen physikalisch begründeten Modellen nicht unterscheiden (s. Abschn. 4.1.3.3). D.h. die von Desorptionsspektren gewonnenen Parameterwerte sind modellabhängige Größen. Die Anwendung komplexer kinetischer Modelle ist daher fragwürdig, wenn sie nicht durch Informationen aus anderen Quellen ergänzt werden kann.

Falls der Desorptionsvorgang als eine Folge von Gleichgewichtszuständen charakterisiert wird, ist die Information die man aus der Analyse des Desorptionsspektrums gewinnt direkt vergleichbar mit den Aussagen, die man aus thermodynamischen oder statistischen Überlegungen für das Gleichgewicht gewinnen kann. Die erhaltene Energie entspricht dann der Adsorptionswärme und die Konstante (Gleichgewichtskonstante) entspricht dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten/14,21/.

1) Systeme, bei denen das Desorptiv mit dem ursprünglich in der Gasphase vorhandenen Molekül (Adsorptiv) identisch ist.

3.2.1 Langmuirmodell

Für jeden Adsorptions-Desorptionsprozeß zu dem eine definierte Anzahl von Adsorptionsplätzen mit einem Gasmolekül pro Platz ohne Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen gehört, ist ein sog. Langmuirmodell geeignet. /14/. D.h. jedes kinetische Modell, das auf diesen Annahmen aufbaut, muß im Gleichgewicht eine Langmuir-Isotherme liefern. Im Rahmen dieses Modells ist es also möglich Oberflächen zu betrachten, die sich aus verschiedenen stark adsorbierenden Bereichen zusammensetzen (eine a priori energetische Heterogenität der Oberfläche), diesen einzelnen Bereichen sollte jedoch jeweils eine konstante Adsorptionswärme zugeordnet werden. Zu den "einfachen Precursor-Modellen" /15, 16, 17/, die prinzipiell auch energetische Heterogenität voraussetzen gehört im Gleichgewicht ebenfalls eine Langmuirisotherme, nur daß diesmal dem eigentlichen chemisorbierten Endzustand einer oder mehrere vorläufige Adsorptionszustände vorausgehen. Für eine energetisch homogene Oberfläche (ein einziger Adsorptionszustand) gilt im Rahmen des Langmuirmodells folgender Ansatz für die Desorption (in der Literatur z.B. /18/ als Polanyi-Wigner-Gleichung bezeichnet):

$$r_d = - n_m K_d^{(v)} \theta^v \exp (-E_d/RT) \quad (3.2.1-1)$$

Dabei bedeutet v die Reaktionsordnung.

Der entsprechende Ansatz für die Adsorptionsgeschwindigkeit lautet:

$$r_a = \left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} C n_m K_a^{(v)} (1 - \theta)^v \exp (-E_a/RT) \quad (3.2.1-2)$$

E_a bedeutet dabei die Aktivierungsenergie für die Adsorption, $n_m K_a^{(v)} \exp (-E_a/RT)$ entspricht dem Anfangshafteffizienten S_0 .

Unter der Voraussetzung, daß die Gleichungen 3.1-7 und 3.1-8

gelten, wird die Nettodesorptionsrate

$$\frac{d\theta}{dt} = - \frac{k_d^{(v)} \theta^v \exp(-E_d/RT)}{1 + (A'F/Q) n_m K_a^{(v)} (1-\theta)^v \exp(-E_a/RT)} \quad (3.2.1-3)$$

und dabei ist $A' = \alpha p A_l$.

Der Faktor $A'F/Q$ ist das Verhältnis zwischen der Adsorptionsgeschwindigkeit bei einer Haftwahrscheinlichkeit 1 und dem volumetrischen Spülgasdurchsatz Q . Ist $A'F/Q \gg 1$ dann durchläuft das System eine Folge von Gleichgewichtszuständen, die mittels der Gleichung

$$\frac{d\theta}{dt} = - \frac{k_d^{(v)} \theta^v \exp(-E_d/RT)}{(A'F/Q) n_m K_a (1-\theta)^v \exp(-E_a/RT)} = - K(\theta, T) \exp(-\Delta H/RT) \quad (3.2.1-4)$$

beschrieben werden können.

Es ist in der Literatur üblich die wesentliche Temperaturabhängigkeit des gesamten Desorptionsgeschehens durch den Term $\exp(-\Delta H/RT)$ zu beschreiben. Im Rahmen der Reaktionsrathen-theorie - /19, 20/ - gibt es zudem die Möglichkeit eine merkliche Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors von der Temperatur durch den sogenannten Transmissionskoeffizienten κ_d zu beschreiben.

3.2.2 Nettodesorptionsmodell mit Precursor

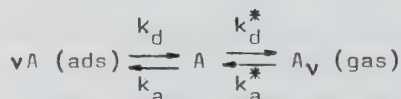
Einige Unregelmäßigkeiten des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens z.B. negative Aktivierungsenergien, scheinbare Änderungen der Desorptionsordnung /10/, Beladungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors /21/ sowie die Proportionalität der Adsorptionsgeschwindigkeit zu $p^{1/x}$ (p = Partialdruck, $x > 1$ /21/), sind auch mittels einfacher Precursormodelle zu erklären.

Die kinetische Betrachtungsweise der Precursormodelle, die Ehrlich /23/ und Becker /24/ entwickelt haben, ist einfach zu formulieren und zu interpretieren /10/.

Die Modelle setzen voraus, daß die Chemisorption keine Precursorplätze blockieren.

Das einfachste Precursormodell beinhaltet einen molekularen Vorläufer, der dem eigentlichen chemisorbierten Endzustand vorgelagert ist.

Hier wird dieses Modell durch die Einbeziehung der Readsorption verallgemeinert und ein aktivierter vorläufiger Adsorptionszustand angenommen.



Die Bilanzgleichung des Precursorzustandes lautet dann:

$$n_m^* \frac{d\theta^*}{dt} = -k_d^* n_m^* \theta^* + n_m^* k_a^* C F (1 - \theta^*) + k_d n_m \theta^v (1 - \theta^*) - k_a n_m^* \theta^* (1 - \theta)^v \quad (3.2.2-1)$$

Die Bilanzgleichung des chemisorbierten Zustandes lautet:

$$n_m \frac{d\theta}{dt} = -n_m k_d \theta^v (1 - \theta^*) + n_m^* k_a (1 - \theta)^v \theta^* \quad (3.2.2-2)$$

Unter der Quasistationaritäts-Annahme, daß $\frac{d\theta^*}{dt} \approx 0$ und $\theta^* \ll 1$ (z.B. bei höheren Temperaturen, wo die Anzahl der im Precursorzustand bleibenden Moleküle sehr klein ist) folgt:

$$\frac{d\theta^*}{dt} \approx 0 = -k_d^* \theta^* + k_a^* C F + k_d \frac{n_m}{n_m^*} \theta^v - k_a \theta^* (1 - \theta)^v \quad (3.2.2-3)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = - n_m k_d \theta^V + n_m^* k_a (1 - \theta)^V \theta^* \quad (3.2.2-4)$$

Gelten Gleichungen 3.1-7 und 3.1-8 so ist

$$C = - \frac{A'}{Q} n_m \frac{d\theta}{dt} \quad (3.2.2-5)$$

Setzt man Gleichung 3.2.2-5 in Gleichung 3.2.2-3 ein und löst nach θ^* auf, so erhält man

$$\theta^* = \frac{k_a^* k_d \frac{FA'}{Q} n_m \theta^V + k_d (n_m / n_m^*) \theta^V}{k_d^* + k_a^* k_a \frac{FA'}{Q} n_m^* (1 - \theta)^V + k_a (1 - \theta)^V} \quad (3.2.2-6)$$

Damit gilt für die Gleichung 3.2.2-4

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= \frac{-k_d \theta}{1 + \frac{k_a^* k_a}{k_d^*} \frac{FA'}{Q} n_m^* (1 - \theta) + \frac{k_a}{k_d^*} (1 - \theta)} \\ &= \frac{-k_d \theta^V}{1 + \frac{k_a}{k_d^*} (1 - \theta)^V \left[1 + \frac{FA'}{Q} k_a^* n_m^* \right] n} \quad (3.2.2-7) \end{aligned}$$

(s. Abschn. 4.1.3.3).

3.2.3 Belegungsabhängigkeit der Sorptionsenergie

Bei der Auswertung von Thermodesorptionsspektren findet man oft eine Abhängigkeit der Sorptionsenergien von der Belegung.

Die Belegungsabhängigkeit der Adsorptions- und Desorptionsenergie (und damit der Adsorptionswärme q) kann hervorgerufen werden sowohl durch eine a priori existierende energetische Heterogenität der Oberfläche, als auch durch eine Adsorbat-Adsorbat-/Wechselwirkung /14, 57, 58, 59/.

Bei einer Chemisorption auf Oxiden kann sie jedoch auch verursacht werden durch einen Elektronenwechsel zwischen Adsorbens und Adsorpt /21, 60/.

Die Analyse von Desorptionsergebnissen ermöglicht es nicht, auf rein phänomenologischer Ebene Aussagen über die wirkliche Ursache solcher Abhängigkeiten zu machen.

Unter der ersten Annahme (a priori energetische Heterogenität) ist der Hauptaspekt der Analyse, in welcher Weise die Zentren verschiedener Aktivität auf der Adsorptionsoberfläche verteilt sind.

Mit verschiedenen Verteilungsfunktionen für die Oberflächenenergien bekommt man verschiedene Abhängigkeiten der adsorbierten Menge vom Gleichgewichtsdruck bei konstant gehaltener Temperatur (d.h. verschiedene Adsorptionsisothermen).

Eine ausführliche Behandlung dieses Themas ist in der Literatur zu finden z.B. in /14, 61, 62/.

Eine exponentiale Energieverteilung $U = a_0 \exp(-a_1 q)$, wobei a_0, a_1 Konstante sind, führt zu einem logarithmischen Abfall der Adsorptionswärme mit der Belegung /63, 64/:

$$q \approx -q_0 \ln \theta \text{ (Freundlich)}$$

Eine Verteilung der Form $U = -1/\theta a q_0 = -1/q_0 a \theta$ führt zu einem linearen Zusammenhang zwischen den beiden Größen

$$q \approx q_0 (1 - a \theta) \text{ (Temkin)}$$

Dabei wird noch die Gültigkeit der Langmuir Isothermen für jede Sorte von Zentren mit gleicher Adsorptionsenergie angenommen.

Prinzipiell können beliebige $q(\theta)$ -Funktionen getestet werden. Bezieht man laterale Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen mit ein, so ist es auch möglich, eine Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Belegung zu erzeugen /14, 57, 58, 59, 21/.

Die einfachste Theorie der Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen basiert auf folgenden Voraussetzungen (quasichemische Approximation) /14, 65/:

- die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei adsorbierten Teilchen bei einem gegebenen Abstand ist unabhängig von der Besetzung der Nachbarplätze
- die repulsive Kraft nimmt so schnell mit dem Abstand ab, daß die Wechselwirkungsenergie nur zwischen den nächsten Nachbarplätzen von Bedeutung ist.

D.A.King et al. /59/ haben auf dieser Basis, im Rahmen der Übergangskomplexetheorie (Reaktionsratentheorie) /66/, und mit der Annahme, daß die Verteilung der adsorbierten Teilchen auf die Plätze stets dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht und daß im Falle assoziativer Desorption nur besetzte nächste Nachbarpaare desorbieren können, eine Gleichung für die assoziative Desorptionsgeschwindigkeit abgeleitet:

$$r_d = - n_m K_d^{(2)} \theta_{DD} \exp(-E/RT) \quad (3.2.3-1)$$

$$\theta_{DD} = \frac{Z}{4} \left(\theta - \frac{2\theta(1-\theta)}{\sqrt{1-4\theta(1-\theta)(1-\exp(-W/RT))}} + 1 \right) \quad (3.2.3-2)$$

$$E = E_0 - \frac{1}{2} ZW \left(1 - \frac{1-2\theta}{\sqrt{1-4\theta(1-\theta)(1-\exp(-W/RT))}} \right) \quad (3.2.3-3)$$

wobei $\theta_{DD} = n_{DD}/n_m$ die relative Anzahl nächster Nachbarpaare, Z die Anzahl nächster Nachbarplätze (4 für ein quadratisches Netz) und W die Paarwechselwirkungsenergie ist.

$W > 0$ entspricht repulsiver, $W < 0$ attraktiver Wechselwirkung.

Im Grenzfall $W/T \rightarrow 0$ (d.h. die Temperatur ist genügend hoch, um eine totale Desorption zu erreichen) gilt $\theta_{DD} \rightarrow Z\theta^2/4$ und es ergibt sich eine Desorptionsgeschwindigkeit zweiter Ordnung mit einer linearen Abhängigkeit der Energie von der Belegung $E \rightarrow E_0 - ZW\theta$.

Im Grenzfall $W/T \rightarrow \infty$ (d.h. niedrige Temperatur bei großer Wechselwirkungsenergie) ergibt sich für $\theta > 0,5$ eine Desorptionsgeschwindigkeit erster Ordnung mit konstanter Desorptionsenergie. Für $\theta > 0,5$ gilt $\theta_{DD} \rightarrow 2\theta - 1$ und $E \rightarrow E_0 - 2W$. Für $\theta \leq 0,5$ ist der präexponentielle Faktor Null, das bedeutet, daß die Desorption nicht erfolgen kann, da keine besetzten nächsten Nachbarpaare existieren.

Die Gleichung 3.2.3-1 zeigt nicht mehr die einfache Form einer Arrhenius-Gleichung (Polanyi-Wigner-Gleichung für die Desorption), da die Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors θ_{DD} nur im Grenzfall sehr kleiner lateraler Paarwechselwirkungsenergie vernachlässigt werden kann. Die zugehörige kinetische Gleichung für die Adsorption soll im Gleichgewicht zu der Adsorptionsisothermen des quasichemischen Modells führen /21/.

3.2.4 Der präexponentielle Faktor

Üblicherweise wird für die Geschwindigkeitskonstante k_d der Desorption eine Arrheniusform angenommen, also in

$$r_d = k_d n \quad (3.2.4-1)$$

$$k_d = K_d \exp(-E_d/RT) \quad (3.2.4-2)$$

Es wird also angenommen, daß die wesentliche Temperaturabhängigkeit in dem exponentiellen Faktor enthalten ist.

Diese Abspaltung ist aber nicht immer möglich, wie in dem vorstehenden Abschnitt 3.2.3 gezeigt wurde.

Die Folge einer falschen Annahme, daß der präexponentielle Faktor temperaturunabhängig sei, kann z.B. im Rahmen der Reaktionsratentheorie beurteilt werden /20/. Die Theorie der Übergangskomplexe, sie ist die klassische Grenze der Reaktionsratentheorie, macht folgende drei Annahmen:

- a) Eine thermodynamische Gleichgewichtsverteilung der Reaktanden (aktivierte und adsorbierte Komplexe).
- b) Die Existenz einer Partitionsfunktion $F^\ddagger$ der aktivierten Komplexe.
- c) Die Existenz eines durchschnittlichen Transmissionskoeffizienten κ_d , der in vielen Darstellungen der Theorie als konstant, in einigen sogar gleich 1 gesetzt wird.

Da sich der Transmissionskoeffizient κ_d auf die quantenmechanische Wellenfortpflanzung bezieht¹⁾, kann auch er prinzipiell von der Temperatur abhängen. In einigen Fällen kann sich auch ein Wert viel kleiner als 1 ergeben /20/.

Die Geschwindigkeitskonstante für die Desorption lautet dann:

$$\begin{aligned} k_d &= \kappa (KT/h) (F^\ddagger/F_a) \exp (-E_d/RT) \\ &= \kappa (KT/h) \exp (\Delta S/R) \exp (-E_d/RT) \end{aligned} \quad (3.2.4-1)$$

Dabei ist K die Boltzmann-Konstante, h die Plank-Konstante und F_a bzw. $F^\ddagger$ sind die Partitionsfunktionen des adsorbierten und des aktivierten Zustandes. $\kappa (KT/h) (F^\ddagger/F_a)$ ist der sogenannte Frequenzfaktor. Im Rahmen dieser Theorie wird $F^\ddagger/F_a = \exp (\Delta S/R)$ angenommen.

Ist κ unabhängig von T , kann man graphisch aus einer Auftragung von $\ln (k_d h/KT)$ gegen $1/T$ eine Gerade finden mit der Steigung $(-E_d/R$ bzw. $-\Delta H/R)$ und dem Ordinatenabschnitt $\ln \kappa + \Delta S/R$. Hängt κ von der Temperatur ab, so berechnet man nur eine scheinbare Desorptionsenergie und eine scheinbare Entropie. Dies zeigt also die Wirkung, die eine nicht berücksichtigte Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors auf den Wert der Desorptionsenergie haben kann. Die Theorie der Reaktionsrate läßt sich allerdings nur für lateral-wechselwirkungsfreie Desorptionssysteme sinnvoll übertragen.

1) Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit variiert u.a. mit dem durchlaufenen Untergrund.

3.3 Adsorptionskinetik

Prinzipiell ist die benutzte Anlage zur Untersuchung der Adsorptionskinetik aus folgenden Gründen gut geeignet:

- ein bestimmter Partialdruck des Adsorptivs läßt sich einstellen und durch geeignete Durchflußregelung konstant halten
- die adsorbierte Menge wird direkt gravimetrisch gemessen
- bei Raumtemperatur kann erwartet werden, daß die Desorption von starken Chemisorptionszentren niedrig ist.

Dabei ist aber zu beachten, daß da die Adsorption aus einem Trägergasstrom durchgeführt wird, und es evtl. zu einer zumindest teilweise durch den Stofftransport limitierten Kinetik kommen kann, besonders am Anfang des Vorganges.

Die genaue Betrachtung des Adsorptionsvorgangs schließt daher folgende Teilschritte ein:

- Stoffzuführung
- Überführung der Moleküle aus dem Gasstrom an die Außenoberfläche der Körner
- Diffusion in das Korninnere
- eigentlicher Adsorptionsvorgang.

Beachtet man diese möglichen Störungen des eigentlichen Adsorptionsvorganges quantitativ, so gelten die Beziehungen des physikalischen Modells (Gleichungen 3.1-1 bis 3.1-4), sowie die betrachteten Grenzfälle mit den entsprechenden Randbedingungen, auch für den Adsorptionsvorgang. Einige Randbedingungen müssen allerdings dazu entsprechend verändert werden.

3.4 Auswertung von Desorptionsspektren

3.4.1 Quantitative Auswertung

3.4.1.1 Analytische Methoden

Die quantitative Auswertung von Desorptionsspektren mit dem Ziel der Bestimmung einer Desorptionskinetik erfordert die Wahl eines Modells und die Bestimmung der Parameter dieses Modells. Die analytischen Auswerteverfahren sind meistens auf einfache kinetische Modelle beschränkt, deren Temperaturabhängigkeit sich im wesentlichen durch einen Term $\exp(-E/RT)$ beschreiben läßt. In der Tabelle 1 sind diese Verfahren mit dem jeweils zugrundegelegten Modell und die wesentlichen Merkmale zusammengestellt. In dieser Arbeit werden nur die analytischen Verfahren angewendet, die auf einem möglichst allgemeinen theoretischen Modell basieren und möglichst viele Punkte des Desorptionsspektrums mitberücksichtigen.

Sie erfordern die Kenntnis des gesamten $d\theta/dt$ -, $\theta(t)$ - und $T(t)$ -Verlaufs; die Einhaltung eines bestimmten $T(t)$ ist dabei nicht mehr notwendig.

a) Arrhenius Auftragung

Hier wird für den präexponentiellen Faktor eine Belegungsabhängigkeit angenommen und die Konstanz der Aktivierungsenergie sowie die Abspaltbarkeit eines temperaturabhängigen Exponentialfaktors vorausgesetzt:

$$\frac{d\theta}{dt} = K(\theta) \exp(-E/RT)$$

Dabei können mehrere funktionale Abhängigkeiten des präexponentiellen Faktors getestet werden, die aber immer theoretisch begründet sein sollten.

Die Auftragung von $\ln(d\theta/dt)/K(\theta)$ gegen $1/T$ sollte eine Gerade ergeben.

Verfahren	Zugrundeliegendes physikal. Modell	Wesentliche Merkmale der Methode	Literatur
Maximaanalyse	$\frac{d\theta}{dt} = \frac{K_d}{3} \theta^V \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$	1. Entweder muß ein Wert für K oder für E angenommen werden. 2. Man benötigt mehrere Spektren, die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen gewonnen wurden. 3. E und K unabhängig von der Belegung und der Temperatur. 4. T(t) ist linear. 5. Readsorption wird nicht berücksichtigt.	/18, 12, 66/
	$\frac{d\theta}{dt} = \frac{K_d \theta^V \exp(-E_d/RT)}{1 + \phi S_0 (1 - \theta)^V}$	1. Man benötigt mehrere Spektren, die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen gewonnen wurden. 2. E und K unabhängig von der Belegung und der Temperatur. 3. T(t) ist linear. 4. Readsorption wird berücksichtigt.	/1, 4/
Halbwertsbreitenanalyse	$\frac{d\theta}{dt} = \frac{K_d \theta^V \exp(-E_d/RT)}{1 + \phi S_0 (1 - \theta)^V}$	1. Es genügt ein Spektrum. 2. E und K unabhängig von der Belegung und der Temperatur. 3. T(t) ist einfach (z.B. linear, logarithmisch). 4. Readsorption wird berücksichtigt.	/4, 25, 26, 67/
Spektralanalysen Arrhenius-Auftragung	$\frac{d\theta}{dt} = K(\theta) \exp(-E/RT)$	1. Analyse unter Verwendung des gesamten $d\theta/dt$ -, T(t)-, $\theta(t)$ -Verlaufs. 2. Es genügt ein Spektrum. 3. E unabhängig von der Belegung und der Temperatur. 4. Belegungsabhängigkeit im präexponentiellen Faktor. 5. T(t) ist beliebig. 6. Readsorption wird berücksichtigt.	/23/
Isostere Analyse Isolierte exotherme Isothermenanalyse	$\frac{d\theta}{dt} = K(\theta) \exp\left(-\frac{E(\theta)}{RT}\right)$	1. Analyse unter Verwendung des gesamten $d\theta/dt$ -, T(t)-, $\theta(t)$ -Verlaufs. 2. Man benötigt mehrere Spektren, die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen gewonnen wurden. 3. E = E(θ), K = K(θ , T). 4. T(t) ist beliebig. 5. Readsorption wird berücksichtigt.	/3, 56/

Eine Abweichung von der Geraden kann u.a. aus folgenden Gründen auftreten:

- die Energie E ist nicht von der Beladung unabhängig
- die Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate wird von dem Exponentialfaktor nicht vollständig wiedergegeben
- $K(\theta)$ besitzt eine andere explizite Form.

b) Isostere Analyse und extrahierte Isotherme

Dabei vergleicht man mehrere Spektren, die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen (verschiedene Aufheizrate, verschiedene Anfangsbelegung) gewonnen wurden. Es muß auch hier eine explizite Form von $K(\theta)$ vorausgesetzt werden.

Eine Abhängigkeit der Desorptionsenergie von der Belegung ist bei der isosteren Analyse gestattet, da Punkte gleicher Belegung aus verschiedenen Spektren betrachtet und in eine gemeinsame Arrhenius-Auftragung eingebracht werden. Abweichungen jeder einzelnen Isosteren von einer Geraden können folgendermaßen erklärt werden:

- $K(\theta)$ besitzt eine andere explizite Form
- $K(\theta)$ hängt auch noch von der Temperatur ab.

Unterschiedliche Steigungen der verschiedenen Isosteren sprechen für eine Abhängigkeit der Energie von der Belegung und in einigen Fällen läßt sich ein funktioneller Zusammenhang $E(\theta)$ ermitteln.

Abweichungen jeder extrahierten Isothermen von einer Geraden und Auftreten verschiedener Steigungen der einzelnen Isothermen können folgende Gründe haben:

- die Energie ist von der Beladung abhängig
- $K(\theta)$ besitzt eine andere explizite Form.

In der Literatur z.B. /3/ findet man eine isostere Analyse die zunächst die Bildung von Isothermen (extrahierte Isotherme) benötigt und erst daraus Isostere erzeugt. Diese Methode wird hier als indirekte isostere Analyse bezeichnet (s. 4.3).

Vorteilhafter ist es jedoch, die Isostere direkt aus gemessenen θ -Werten zu bilden, was hier als direkte isostere Analyse bezeichnet wird. Diese Analyse hat den Vorteil, daß jeder für die Bildung der Isosteren gewählte Punkt nur den experimentellen Fehler enthält.

Es tritt hier unter Umständen das Problem auf, daß auf der Isosteren die Punkte sehr dicht aufeinander liegen können (s. 4.3), insbesondere wenn man die Analyse über Versuche mit gleicher Aufheizrate durchführt. Bei der Anwendung auf Versuche mit unterschiedlichen Aufheizraten liegen aber die Punkte im allgemeinen doch weit genug auseinander, um so eine zuverlässige lineare Regression zu erlauben.

3.4.1.2 Numerische Methoden

Bei katalytischen Systemen bekommt man sehr oft Desorptionspektren, die mehr als einen Peak (d.h. mehr als einen Adsorptionszustand) aufweisen. Es kommt auch häufig vor, daß aus experimentellen Gründen nicht für jedes katalytische System eine isostere Analyse (allgemeinste analytische Auswertung) möglich oder zuverlässig ist.

Um dennoch die Möglichkeit zu haben von beliebigen kinetischen Desorptionsmodellen anhand der gemessenen Spektren zu prüfen inwieweit diese der Realität nahe kommen und Spektren von heterogenen Oberflächen quantitativ auswerten zu können, ist es notwendig numerische Methoden zu verwenden /7/.

Die numerischen Auswerteverfahren schließen im allgemeinen die numerische Lösung der Grund-Differentialgleichungen und die Anpassung der berechneten Kurven an die gemessenen Spektren ein. Die Modellparameter, ebenso wie das Modell, können dabei so lange variiert werden bis sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung ergibt. Die Anpassung der berechneten und gemessenen Kurven erfolgt mittels einer Quadratsummenminimierungsmethode /7, 48/.

3.4.1.2.1 Durchführung der numerischen Auswertung

Hierzu waren von der experimentellen Seite die folgenden Schritte notwendig:

- simultane Datenerfassung mit relativ hoher Abtastfrequenz und zeitfunktionelle Abspeicherung
- Aufbereitung der Daten.

Bei der Erfassung werden in der im Abschnitt 2 beschriebenen Apparatur die Daten digitalisiert und im Rechner abgespeichert. Das Programm "Alisar" rechnet dann die Daten in physikalische Einheiten um, beseitigt das Rauschen¹⁾ und normiert die Signale, soweit dies erforderlich ist (s. Anhang 2 Programmsystem TPD).

Das Programm "Elegir" (s. A 2) wurde entwickelt, um aus der Vielzahl von Daten eines jeden Versuchs eine hinreichende Zahl von Beobachtungen auszuwählen, die den Informationsgehalt des gesamten Desorptionsvorgangs beinhalten. Durch diese Datenreduktion wird erreicht, daß die Optimierung (Anpassung) mit verringertem Zeit- und Kostenaufwand bei gleicher Güte abläuft.

Für die Optimierung wurde eine ungewichtete Quadratsummenminimierung nach dem Gradientenverfahren von Marquardt angewandt /49, 50/. Ein statistischer Teil der Optimierungsroutine gibt Auskunft über die Zuverlässigkeit und die Korrelation der Parameterschätzwerte. Der kinetische Ansatz für die Desorptionsgeschwindigkeit kann in diesem Programm leicht dadurch geändert werden, daß man das Zielfunktionsunterprogramm FCODE und die zu integrierende Differentialgleichung DIFFGL durch eine andere Modellgleichung ersetzt.

1) Das Mikrowaagesystem ist hochempfindlich gegenüber Störungen jeglicher Art, seien sie mechanisch, elektromagnetisch oder elektronisch. In jedem Fall produzieren diese Störungen ein relativ hochfrequentes Rauschen im Verhältnis zum Nutzsignal, welches man durch geeignete Glätt Routinen (z.B. Tiefpaßfilter n-Ordnung, Mittelwertbildung usw.) eliminiert werden kann ohne das Nutzsignal zu verfälschen.

Die Integration der Differentialgleichung erfolgte nach einem Runge-Kutta-Verfahren 4-ter Ordnung¹⁾.

Ein bekanntes Problem in nichtlinearen Optimierstrategien besteht darin, Startwerte zu finden, die nicht zu weit vom globalen Optimum entfernt sind. Da die Desorptionskinetik jedes katalytischen Systems sehr unterschiedliche Parameter hat, die meistens nicht durch analytische Überlegungen abschätzbar sind, wurde der Optimierung wahlweise eine Rastersuche vorgeschaltet (s. A 2), die es ermöglicht ein Gitter über den Parameterraum zu legen und an den jeweiligen Gitterpunkten den Funktionswert zu berechnen. Mit derjenigen Parameterkombination, welche die niedrigste Quadratsumme ergab, wurde dann die Optimierung gestartet. Die Ergebnisse aus der numerischen Analyse finden sich im Abschnitt 4.

3.4.2 Qualitative Aussagen der Thermodesorptionsspektren

Wie oben schon gesagt wurde, wird die Form des Desorptionsspektrums stark von den experimentellen Bedingungen beeinflusst. Da der Vergleich von Desorptionsspektren die Basis der meisten qualitativen Aussagen über eine Änderung der Adsorptionseigenschaften eines Katalysators bildet, muß dabei die genaue Kenntnis und Einhaltung der experimentellen Bedingungen vorausgesetzt werden.

Nur so kann man durch feine Abstufung einer Variablen (z.B. Promotor, Giftstoff, Stabilisator, Herstellungsparameter) die Eigenschaften eines Grundkatalysators variieren und mit ein- und demselben (geeigneten) Adsorptiv sinnvoll testen.

Mit dieser Systematik kann man Korrelationen zwischen Spektriform (Anzahl der Peaks, Peaktemperatur, Peakintensität und Peakform) und Aktivität bzw. Selektivität des Katalysators herstellen /51, 52/.

1) Bei Spektren mit nur einem Peak wird direkt das gemessene Gewichtssignal statt der Integration eingesetzt. So wurden auch mehrere Integrationsmethoden getestet.

Die meisten Anwendungen der Thermodesorption für die Katalyse und Katalysatorcharakterisierung bleiben auf dieser qualitativen Ebene. Versucht man eine quantitative Aussage, so ist es erforderlich den Beobachtungen ein definiertes Modell zugrunde zu legen. Z.B. wird eine Verschiebung der Peaktemperatur zu niedrigeren Werten bei Erhöhung der Anfangsbelegung üblicherweise als Beweis für eine Desorptions 2-ter Ordnung betrachtet. Die gleiche Beobachtung läßt sich aber auch erklären mit einer Belegungsabhängigkeit der Desorptionsenergie /53/ oder mit einer repulsiven Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen.

Es ist auch zu beachten, daß verschiedene Peaks nicht nur verschiedenen aktiven Adsorptionszentren entsprechen können, sondern auch chemisch verschiedenen desorbierten Spezies, die von identischen aktiven Zentren desorbiert werden /54/.

Ein Sprung in der Beweglichkeit der adsorbierten Teilchen z.B. durch Temperaturänderungen erzeugt auch eine vorübergehende Abnahme der Anzahl der desorbierten Teilchen pro Zeiteinheit /55, 21/, also einen Peak, der nicht einen bestimmten Adsorptionszustand zugeschrieben werden kann.

3.4.3 Ergänzende Untersuchungsmethoden

Die Adsorption von Gasen auf Festkörperoberflächen äußert sich in einer Änderung zahlreicher Eigenschaften der Adsorbentien und Adsorptive. Die Änderung einer Eigenschaft läßt sich oft durch mehrere unterschiedliche Annahmen erklären. So gelingt es oft nur durch die Kombination mehrerer Meßmethoden Aufschluß über den tatsächlichen Bindungszustand zu erhalten.

Die wesentlichen Methoden bei der Untersuchung katalytischer Systeme sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt.

Bei Desorptionsuntersuchungen soll das Desorptiv chemisch mit dem Adsorptiv identisch sein. Es ist deshalb zweckmäßig bei Versuchen an technischen Katalysatoren, wo als Folge der Chemisorption Zerfallsreaktionen und Umsetzungen mit großer Wahrscheinlichkeit auftreten können, die Partialkonzentrationen im Gasraum zu messen (z.B. Massenspektrometrisch), um damit die Messung der Oberflächenkonzentration ergänzen zu können.

Die Kopplung einer TD-Anlage mit einem Massenspektrometer ist nicht zu aufwendig und bringt einen großen Gewinn in den Ausagemöglichkeiten bei Desorptionsuntersuchungen in der heterogenen Katalyse.

Einen eindeutigen Schluß beim Auftreten von mehreren Peaks während der Desorption darüber, ob jeder Peak einen verschiedenen Adsorptionszustand oder einer chemisch verschiedenen desorbierenden Spezies entspricht, ist nur durch die Identifizierung der desorbierenden Moleküle möglich.

Die heterogen-katalytischen Reaktionen verlangen Untersuchungsmethoden, die auch Zwischen- und Endprodukte identifizieren können. Die Thermodesorption spielt bei Katalyseuntersuchungen besonders dann eine wichtige Rolle, wenn die gesamte Kinetik von der Oberflächenreaktion bestimmt wird /56/.

Tabelle 3.2: Methoden bei der Untersuchung katalytischer Systeme

Untersuchungs- methode	Informationsquelle	Aussage über:	Literatur
Isotopenmarkierung und Massenspektrometrie	Verhältnis $x=(n_a/n_g)$ der in der Adsorptionsphase befindlichen Molekeln jedes Isotops zu der Zahl der in der Gasphase befindlichen	Heterogenität eines Adsorbens in Bezug auf die Adsorption der Isotopen Moleküle. Beweglichkeit des Adsorpts Verlauf einer molekularen oder einer dissoziativen Adsorption	/27,28, 29/
Infrarotspektrometrie	Veränderung der Spektren von adsorbierten Molekülen gegenüber den freien Molekülen	Verlauf einer Physisorption oder einer Chemisorption Bindung zwischen Adsorpt und Adsorbens (in wenigen Fällen)	/30,31, 32,33/
Ultraviolett-spektroskopie	Veränderung der Spektren von adsorbierten Molekülen gegenüber den freien Molekülen. Vergleich mit bekannten UV - Spektren	Identifizierung der bei katalytischen Reaktionen auftretenden adsorbierten Zwischenprodukte. Verlauf einer Physisorption oder einer Chemisorption	/36,37/
Kernmagnetische Resonanz KMR	Verschiebung der Resonanzfrequenz beim Adsorbat gegenüber der Frequenz beim Adsorptiv	Stärke der Bindung des Adsorpts mit dem Adsorbens Oberflächendiffusion	/34,35, 38,39/
Elektronenspinresonanz ESR	Intensität des ESR - Signals	Chemische Reaktionen in der Adsorptionsphase, an denen Radikale teilnehmen. Eigenschaften der Adsorbensoberfläche	/31,40, 41,42/
Low energy electron diffraction LEED	Geometrie und Intensität des Beugungsbildes	Struktur der Oberfläche des Adsorbens oder des Adsorpts Dissoziation und Ionisation adsorbierter Teilchen	/43,44, 45,46, 47/

4. Darstellung und Diskussion experimenteller Ergebnisse

4.1 Untersuchung des Katalysatorsystems Silika-Alumina/Wasser

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf den Katalysator HA-HPV der Firma AKZO. In der Tabelle 4.1 sind seine physikalischen Eigenschaften zusammengefaßt.

Tabelle 4.1

Eigenschaften des Katalysators HA-HPV von AKZO

Katalysatorcharakteristik (im Haus gemessen):

mittlerer Mikroporenradius	5.1 Å
B.E.T-Oberfläche	570 m ² /g
scheinbare Dichte ρ_s	0.65 g/cm ³
Dichte ρ	2.38 g/cm ³
Porosität ϵ	0.72

Die Messung der Desorptionsspektren von Wasser wurde bei verschiedenen Anfangsbelegungen, Adsorptionstemperaturen und Aufheizgeschwindigkeiten unter Beibehaltung ein- und derselben experimentellen Systematik durchgeführt.

Mit jeder Probe wurde nur ein Desorptionsspektrum gemessen. Jeder Versuch wurde in vier Schritten durchgeführt

- Vorbehandlung
- Adsorption
- physikalische Desorption
- TPD

Beim ersten Schritt wurde die Probe bis 720⁰K im He-Strom aufgeheizt und auf dieser Temperatur gehalten, bis sich das Gewicht nicht mehr änderte. Verunreinigungen, die sich auf der Oberfläche gebildet hatten, wurden so entfernt. Immer noch

im He-Strom wurde dann die Probe auf Adsorptionstemperatur eingestellt.

Mit diesem ersten Schritt sollen gleiche Anfangsbedingungen für alle Proben erreicht werden.

Sobald die Adsorptionstemperatur erreicht war und konstant blieb, begann der zweite Schritt. Durch die Variation der Temperatur der Sättigungsgefäße wurden verschiedene Partialdrucke im Proberaum eingestellt (s. Abschn. 2.2.2) und damit verschiedene Anfangsbelegungsgrade θ_0 .

Die Wasserdampfzuführung wurde bis zum Erreichen eines stationären Zustandes beibehalten. Bei gleicher Temperatur (Adsorptionstemperatur) wurde dann die Katalysatorprobe mit reinem He gespült und ein neuer stationärer Zustand erreicht. Auf diese Weise wurden die nicht chemisch gebundenen Moleküle entfernt. Schließlich wurde die Probe über ein gewähltes Temperaturprogramm aufgeheizt.

4.1.1 Ermittlung der maximalen Anzahl von Adsorptionsplätzen

Hierzu wurde der Katalysator zuerst unter Hochvakuum (2×10^{-5} torr) bis 500°C aufgeheizt, um die Adsorptionsoberfläche von Verunreinigungen zu befreien. Durch ein fein einstellbares by-pass-Ventil wurde dann aus einem thermostatisierten Volumen Wasser zudosiert. Der erreichte stationäre Zustand bei 300°K Proben-temperatur und 720 torr Gesamtdruck wurde als maximale Beladung angenommen. Das System wurde dann wieder evakuiert. Die Restbeladung bei 300°K und 2×10^{-5} torr wurde als maximale Chemisorptionsbeladung angenommen. Die Änderungen der adsorbierten Menge wurde gravimetrisch verfolgt.

Die so erhaltenen maximalen Belegungen waren:

Maximal adsorbierte Wassermenge/g Katalysator	141.20 mg/g
Maximal chemisorbierte Wassermenge/g Katalysator	79 mg/g
Maximal "leichtgebundene" Wassermenge/g Katalysator:	62.2 mg/g

Über die B.E.T-Oberfläche wurde die maximale Anzahl aktiver Zentren für Wasser pro Flächeneinheit bestimmt:

$$n_m = \text{maximale Anzahl von Chemisorptionsplätzen/cm}^2 = 4.6368 \times 10^{14}$$

$$n_m^* = \text{maximale Anzahl von Physisorptionsplätzen/cm}^2 = 3.6508 \times 10^{14}$$

4.1.2 Vorbehandlung und Adsorptionsergebnisse

Bei der Vorbehandlung (s. Abschn. 2.2) verlor der Katalysator immer 20,07 % seines ursprünglichen Gewichtes. Die restlichen 79,93 % wurden als Anfangsgewicht genommen. Die Bezeichnung pro g Katalysator bedeutet daher immer bezogen auf das Gewicht nach der Vorbehandlung.

Bei jedem eingestellten Partialdruck von Wasser wurde gefunden, daß ein Teil der sorbierten Menge physisorbiert war. Sowohl die physisorbierte als auch die chemisorbierte Menge pro g Katalysator waren vom Partialdruck abhängig. Dieses Ergebnis ist für die Chemisorption nicht unbedingt zu erwarten, da von der Theorie her der Gleichgewichtsdruck für die Chemisorption sehr niedrig ist /21/.

Aus Abb. 4.1 A erkennt man, daß je nach Partialdruck verschiedene chemisorbierte Mengen erreicht werden. θ entspricht der gesamten adsorbierten Menge. Die auf der Oberfläche verbliebene chemisorbierte Menge wird mit θ bezeichnet. Es gäbe für dieses Verhalten der Chemisorption zwei mögliche Erklärungen. Erstens könnte es daran liegen, daß der Porenausnutzungsgrad vom Partialdruck abhängig ist, d.h., daß kleinere Poren erst bei höheren Partialdrücken erreicht werden. Zweitens besteht die Möglichkeit, daß der Chemisorption die Physisorption als notwendige Zwischenstufe vorausgeht (Precursor-Zustand). Es wurde deswegen nachstehendes Precursor-Modell (s. Anhang 3) getestet:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{K_a \left(\frac{P}{\sqrt{2\pi mKT}} \right) \sigma^* (1 - \theta)^2 e^{-E_a/RT}}{K_d^* e^{-E_d^*/RT} + n_m K_a (1 - \theta)^2 e^{-E_a/RT} + \left(\frac{P}{\sqrt{2\pi mKT}} \right) \frac{\sigma^*}{n_m^*}}$$

Die Optimierung ergab folgenden besten Parametersatz:

$$E_a = 28.04 \text{ kJ} \quad K_a = 8.2576 \times 10^{-10}$$

$$E_d^* = 69.57 \text{ kJ} \quad K_d^* = 3.7508 \times 10^{12}$$

$$\sigma^* = 7.1707 \times 10^{-10}$$

Die Anpassung mit einer Quadratsumme von 0.5009×10^{-7} kann als sehr gut bezeichnet werden.

Die Variation der chemisorbierten und physisorbierten Menge mit der Proben temperatur wurde auch untersucht. Die Ergebnisse, die in Abb. 4.1 B dargestellt sind, lassen einen exponentiellen Zusammenhang erkennen.

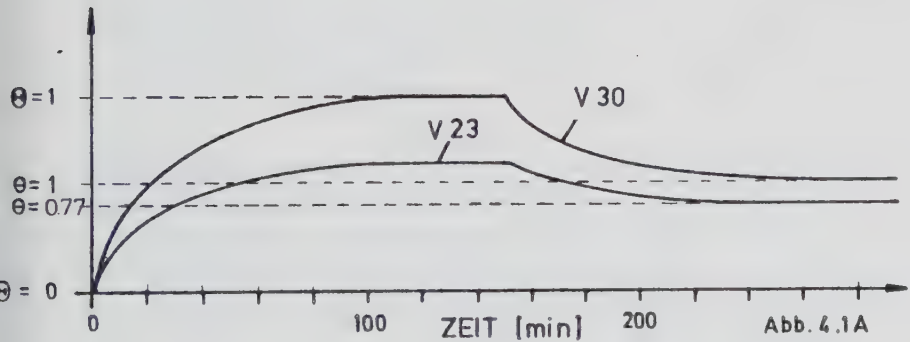


Abb. 4.1 A

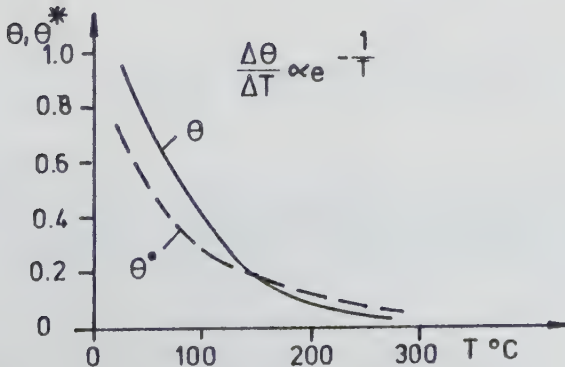


Abb. 4.1 B

4.1.3 Desorptionsergebnisse

4.1.3.1 Arrhenius-Auftragung

Dieser Katalysator hat zwar ein breites Desorptionsspektrum aber dennoch nur einen Peak. Deshalb wurde zunächst eine analytische Auswertemethode benutzt, weil damit prinzipiell die Möglichkeit besteht, einen Bereich zu finden, in dem Startwerte für spätere numerische Auswertungen liegen können; außerdem können evtl. die analytisch gewonnenen Parameter mit denen aus der numerischen Auswertung auf physikalisch sinnvoller Basis verglichen werden. Die analytischen Methoden, welche die Information vom gesamten Spektrum mitberücksichtigen, sind für Katalysatoren geeigneter als die Methoden, die vom Gesamtspektrum nur typische Kenndaten (Peaktemperatur, Halbwertsbreite usw.) verwenden. Dabei kann man sich den Vorteil zu Nutze machen, daß die Funktionen $\frac{d\theta}{dt}$, $\theta(t)$, $T(t)$ für jeden Versuch im Rechner gespeichert und zu jeder Zeit beliebig oft abrufbar sind.

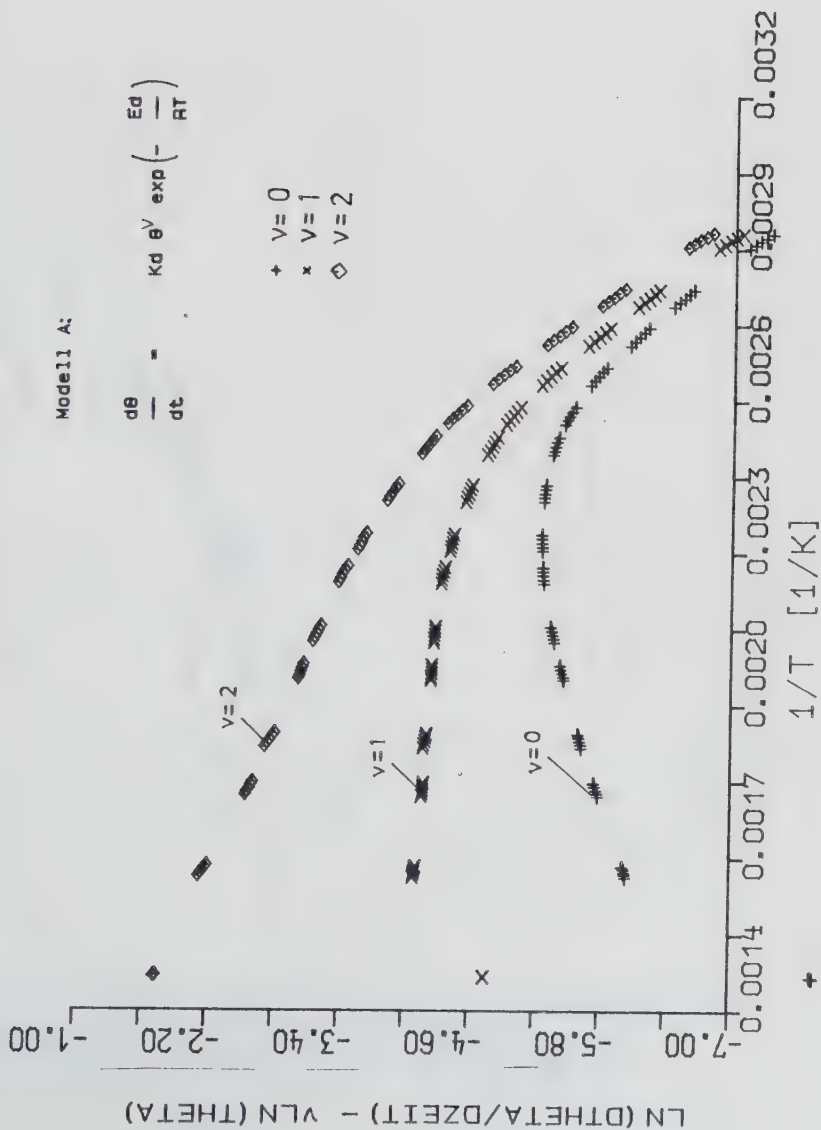
Für einzelne Spektren wurde eine Arrhenius-Auftragung durchgeführt. Als kinetisches Modell dafür wurde ein Langmuir-Modell benutzt. Die Bezeichnung Modell A entspricht dem Grenzfall Desorption ohne Readsorption, Modell B der Gleichgewichtsdesorption. Beide Modelle wurden mit Reaktionsordnungen $v = 0,1$ und 2 getestet.

$$\text{Modell A: } \frac{d\theta}{dt} = K_d \theta^v \exp(-E_d/RT)$$

$$\text{Modell B: } \frac{d\theta}{dt} = \frac{K_d \theta^v \exp(-E_d/RT)}{A' F n_m K_a (1 - \theta)^v \exp(-E_a/RT)}$$

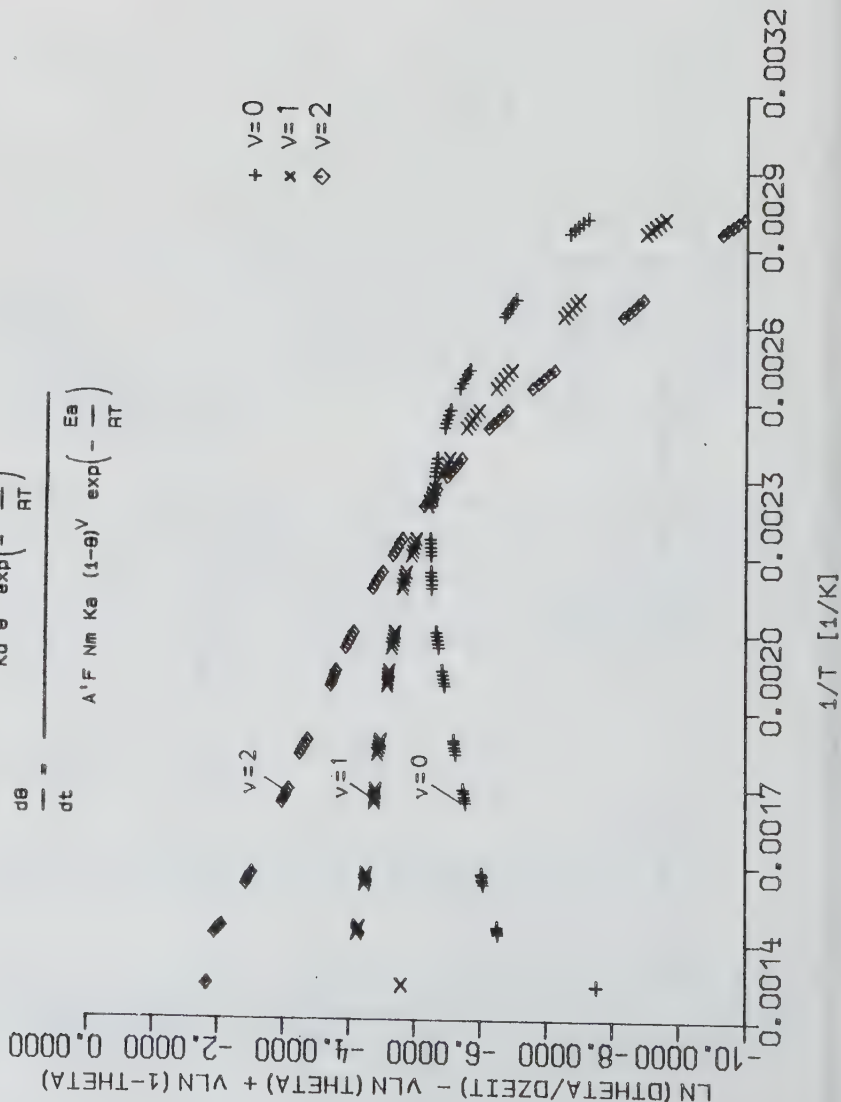
Die Abbildungen 4.1 bis 4.4 sind typische Beispiele dieser Analyse für den Versuch 24, der bei einer Aufheizrate $\beta = 100$ K/min und einem Anfangsbelegungsgrad $\theta_0 = 0.77$ gemessen wurde, sowie

Arrhenius - Auftragung des Versuchs 24



Modell B:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{K_d \theta^v \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)}{A' F N m K_a (1-\theta)^v \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

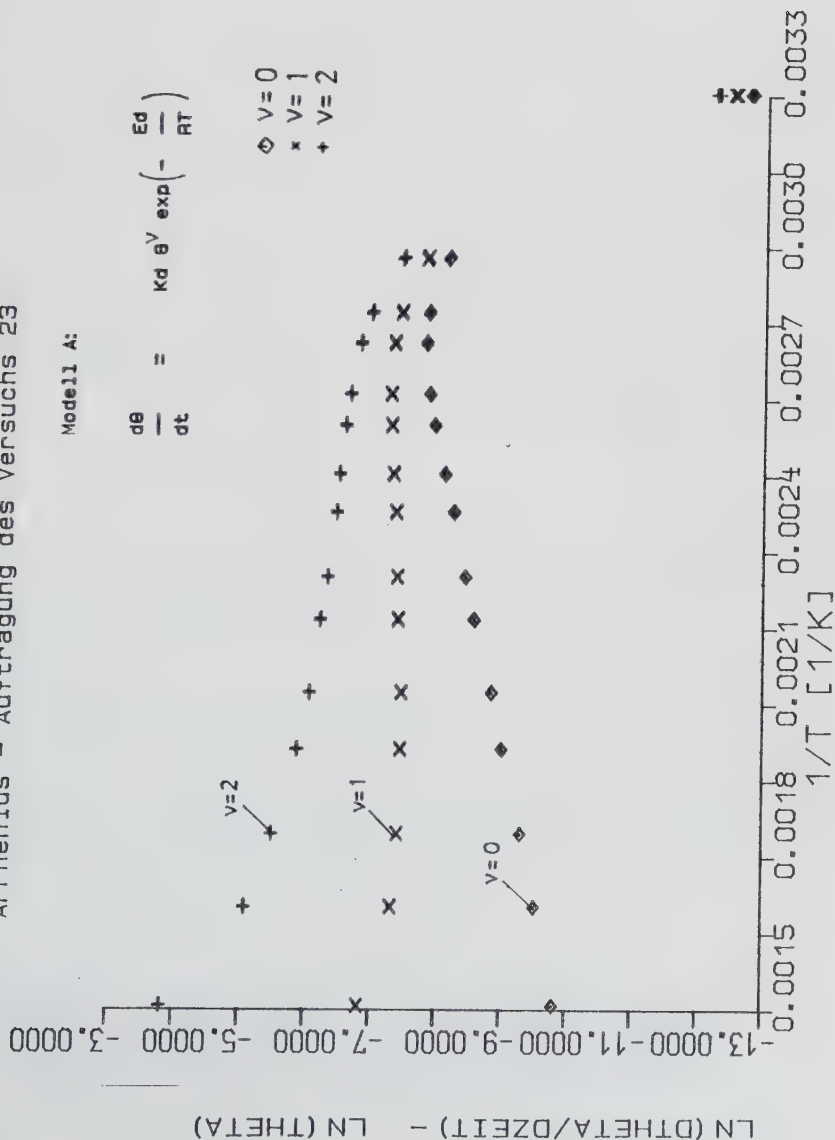


Arrhenius - Auftragung des Versuchs 23

Modell A:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta^v \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

- ◇ v = 0
- x v = 1
- + v = 2



Modell B:

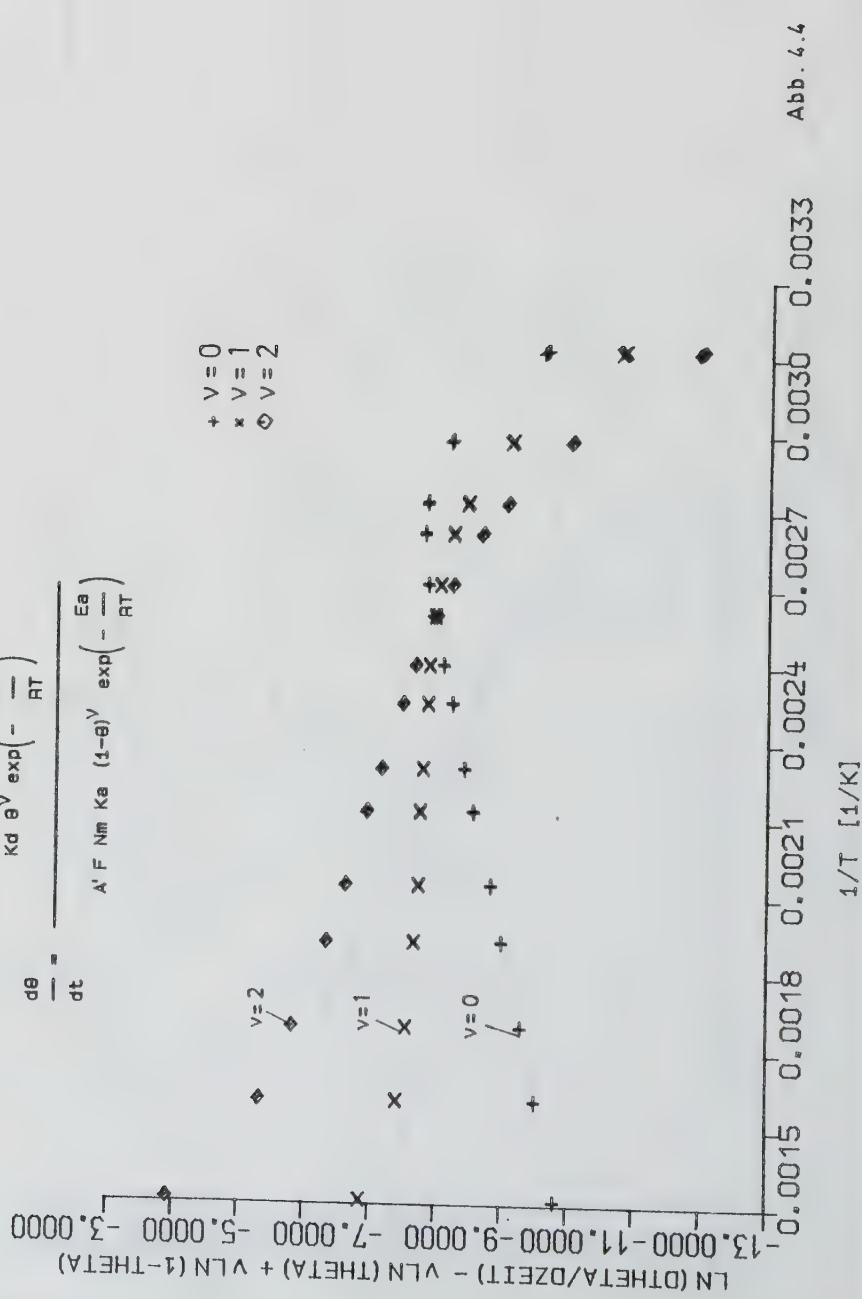


Abb. 4.4

für den Versuch 23 mit gleichem θ_0 aber mit $\theta = 5$ K/min.

Für beide Modelle wurde gefunden, daß bei $v = 0$ ein Teil der Kurve positive Steigung hat (d.h. negative Desorptionsenergie E_d bzw. Adsorptionswärme ΔH).

Berücksichtigt man den gesamten Temperaturbereich, so kommen die Kurven für Modell B mit $v = 2$ einer Geraden am nächsten; trotzdem darf man eigentlich auch hier nicht von einer Geraden sprechen. Daraus ist ersichtlich, daß die Arrhenius-Auftragung kein brauchbares Ergebnis liefert. Auch die Hinzunahme der Readsorption allein bringt keine entscheidende Verbesserung. Es fiel weiter auf, daß man durch die Punkte zwei Geraden mit verschiedenen Steigungen legen könnte, wobei der Knickpunkt für alle Experimente zwischen $\theta = 0,5$ und $\theta = 0,65$ lag. Streng genommen ist die einzige Schlußfolgerung aus diesen Arrhenius-Auftragungen, daß entweder der präexponentielle Faktor eine andere funktionelle Gestalt besitzt, E (bzw. ΔH) von der Belegung abhängig ist oder beides (s. Abschnitt 3.4.1.1).

4.1.3.2 Isostere Analyse

Soweit scheint es also sinnvoll zu sein, eine Analyse bei konstanter Beladung durchzuführen, um mögliche Beladungsabhängigkeiten auszuschalten.

Das zugrundeliegende Modell für die isostere Analyse war das Modell B.

Das Auffinden der isosteren Punkte ist mit dem Prozeßrechner kein Problem. Es kann aber sein, daß ein exakt gleicher Wert von θ nicht in allen, für eine Auswertung herangezogenen Spektren, zu finden ist. Deshalb war es notwendig einen, wenn auch engen Bereich und nicht einen Punkt für jeden gewünschten "isosteren Punkt" anzugeben. Ein typischer Bereich war $\Delta\theta = 0.01$.

Die Tabellen 4.1 B und D und Abbildungen 4.5 und 4.6 zeigen die Ergebnisse zweier durchgeführter isosterer Analysen.

Abbildung 4.5 stellt Spektren mit gleichem θ_0 und θ von 5, 10, 50 und 100 K/min dar und Abbildung 4.6 Spektren mit

gleichem θ und θ_0 von .76, .84, .89, .92.

Man findet zwar Geraden durch die isothermen Punkte und wie von der Arrhenius-Auftragung zu erwarten war, mit θ variierende Steigungen, aber sie sind für jede Versuchsreihe auch bei ungefähr gleichen θ -Werten doch völlig voneinander verschieden.

Die Variation der Steigungen mit θ ist von Versuchsreihe zu Versuchsreihe auch total unterschiedlich.

Die Ergebnisse der isothermen Analyse sind enttäuschend und soweit nicht interpretierbar.

Das eigenartige Verhalten der Adsorptionswärme (Steigung der Isothermen) kann u.a. an einem für die isotherme Analyse zu engem Bereich der Anfangsbelegung liegen, möglicherweise ist jedoch auch das Modell unbefriedigend.

Es soll hier erwähnt werden, daß es für Wasser experimentell schwierig ist, niedrigere Anfangsbelegungen zu erreichen. Ferner mag es sinnvoller sein, die Desorptionsuntersuchungen in den Beladungsbereichen durchzuführen, die üblicherweise bei dem Katalysator auftreten.

Die Abbildungen 4.7 und 4.8 und Tabelle 4.1 A und C zeigen die Ergebnisse der extrahierten isothermen Analyse (s. Abschn. 3.4.1.1.b), die mit den gleichen Versuchen und auf der Basis desselben kinetischen Modells (Modell B) wie bei der isothermen Analyse durchgeführt wurde. Auch hier konnten keine konsistenten Ergebnisse gefunden werden. Man sieht, daß von Versuchsreihe zu Versuchsreihe die Reaktionsordnung v (aus der Steigung) bei niederen Temperaturen (bis ca. 350°K) ungefähr gleich, zwischen 0 und 0,5 liegt, während sie bei höheren Temperaturen in einen Fall (Tabelle 4.1 A) gegen 1, im anderen Fall (Tabelle 4.1 C) gegen 7 geht.

Wie bei der isothermen Analyse dürfte auch hier der Grund im unzureichenden Modell und/oder in der zu engen Variation der experimentellen Bedingungen zu suchen sein.

Direkte isostere Analyse aus 4 Versuchen mit gleichem Anfangsbelegungsgrad und variabler Aufheizrate zwischen 5 und 100 K/min [Versuche 08, 23, 24, 26 s. Tabelle 410]

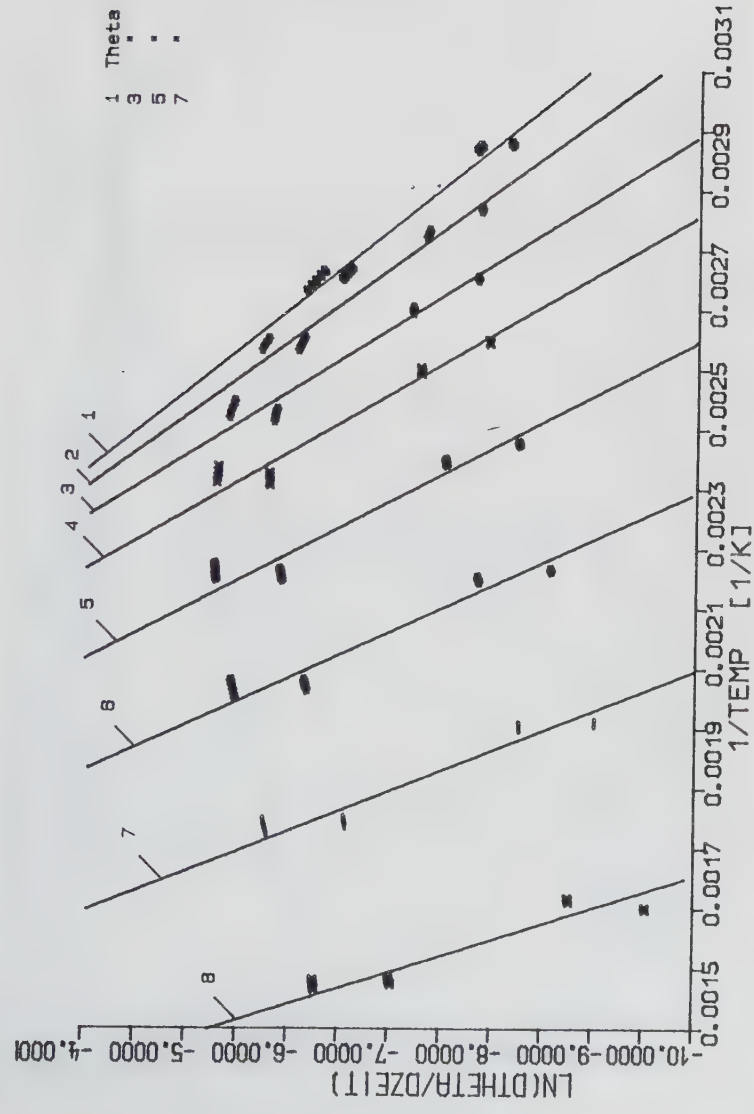


Abb. 4.5

Direkte isostere Analyse aus 4 Versuchen mit gleicher Aufheizrate und variablem Anfangsbelegungsgrad Theta zwischen .75 und .95 [Versuche 03,08,09,27 s. Tabelle 4.1B]

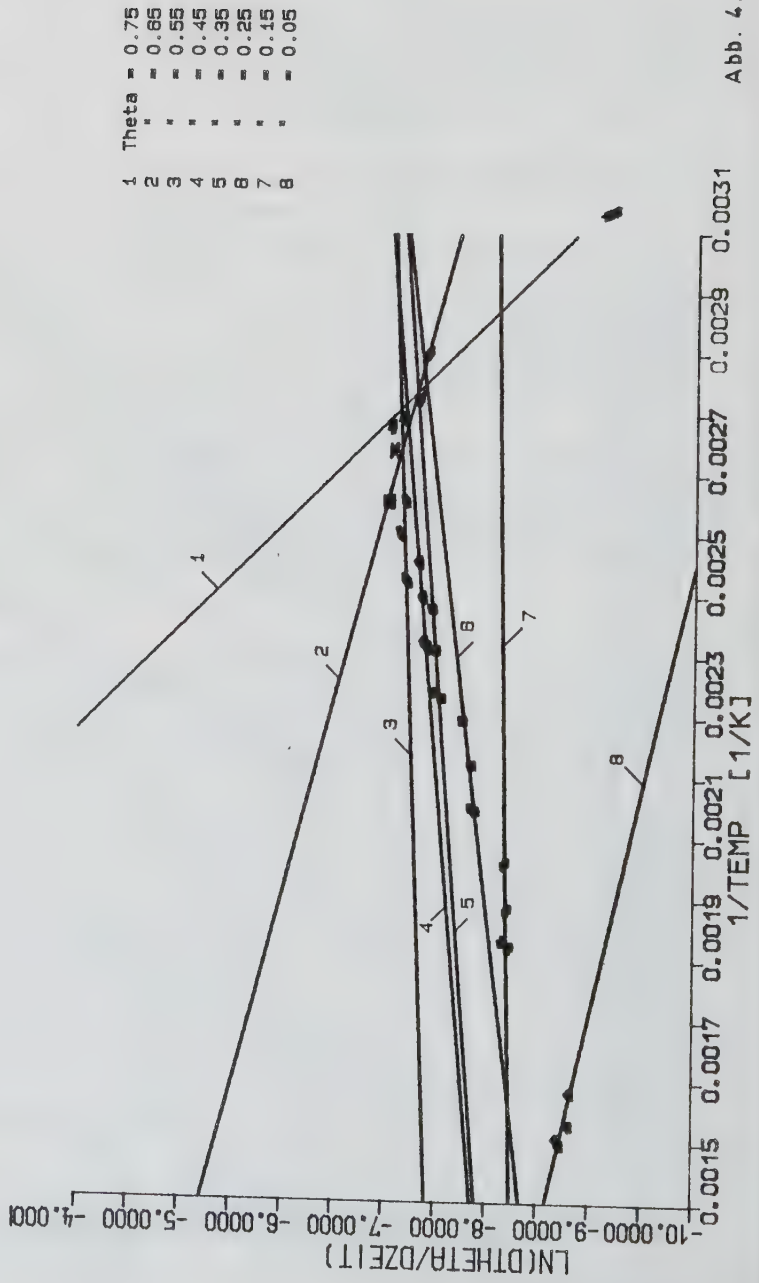


Abb. 4.6

Modell: $\frac{d\theta}{dt} = \frac{K_d \theta^V \exp(-E_d/RT)}{A' F/Q \cdot n_m K_a (1 - \theta)^V \exp(-E_a/RT)}$

Versuche Nr.		03,08,09,27		
Isotherme Analyse		Direkte isostere Analyse		
		T	V	ΔH
		317.9	-0.01	0.7499-
		343.9	0.09	0.7416
		369.1	0.43	0.6497-
		385.0	0.38	0.6416
		405.1	0.47	0.5498-
		445.0	0.54	0.5426
		605.1	0.73	0.4799-
		620.3	0.91	0.4741
				0.4298-
				0.4239
				0.3299-
				0.3264
				0.2299-
				0.2273
				0.0990-
				0.0983

4.1 A

4.1 B

Versuche Nr.		08,23,24,26		
Isotherme Analyse		Direkte isostere Analyse		
		T	V	ΔH
		317.9	0.05	0.7096-
		349.4	0.30	0.6905
		355.1	0.67	0.6494-
		378.1	2.16	0.6379
		398.7	3.48	0.5793-
		435.0	5.46	0.5624
		471.1	6.85	0.5097-
		520.7	6.92	0.4919
				0.4098-
				0.3942
				0.3099-
				0.2957
				0.2097-
				0.1981
				0.1099-
				0.1040

4.1 C

4.1 D

Extrahierte Isothermen aus 4 Versuchen mit gleicher Aufheizrate und variablem Anfangsbelegungsgrad $\Theta_{0,0}$ zwischen .75 und .95 [Versuche 03, 08, 09, 27 s. Tabelle 4.1A]

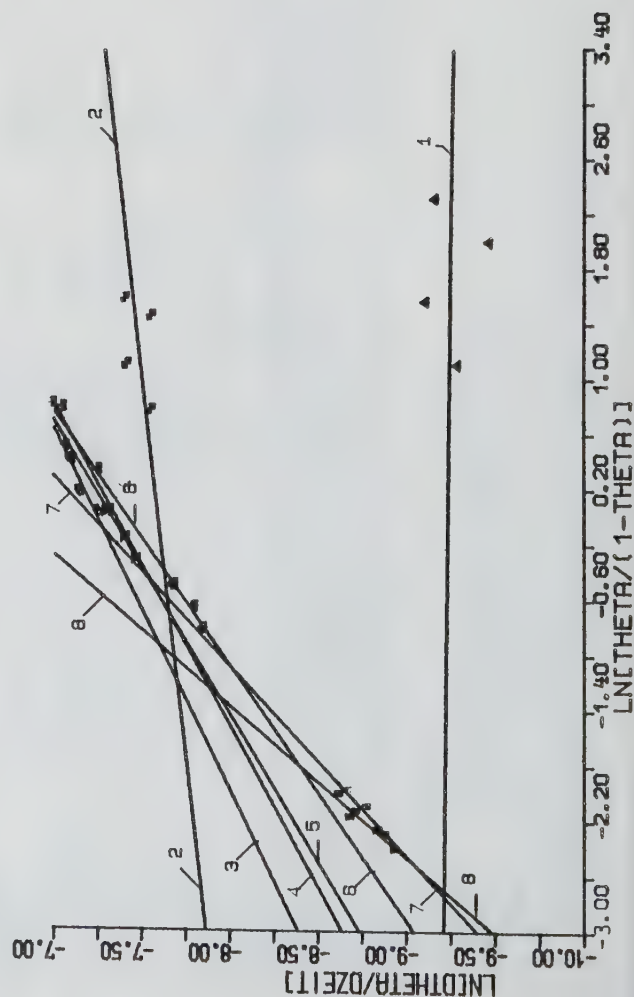


ABB. 4.7

Extrahierte Isothermen aus 4 Versuchen mit gleichem Anfangsbelegungsgrad und variabler Aufheizrate zwischen 5 und 100 K/min [Versuche 08, 23, 24, 26 s. Tabelle 41C]

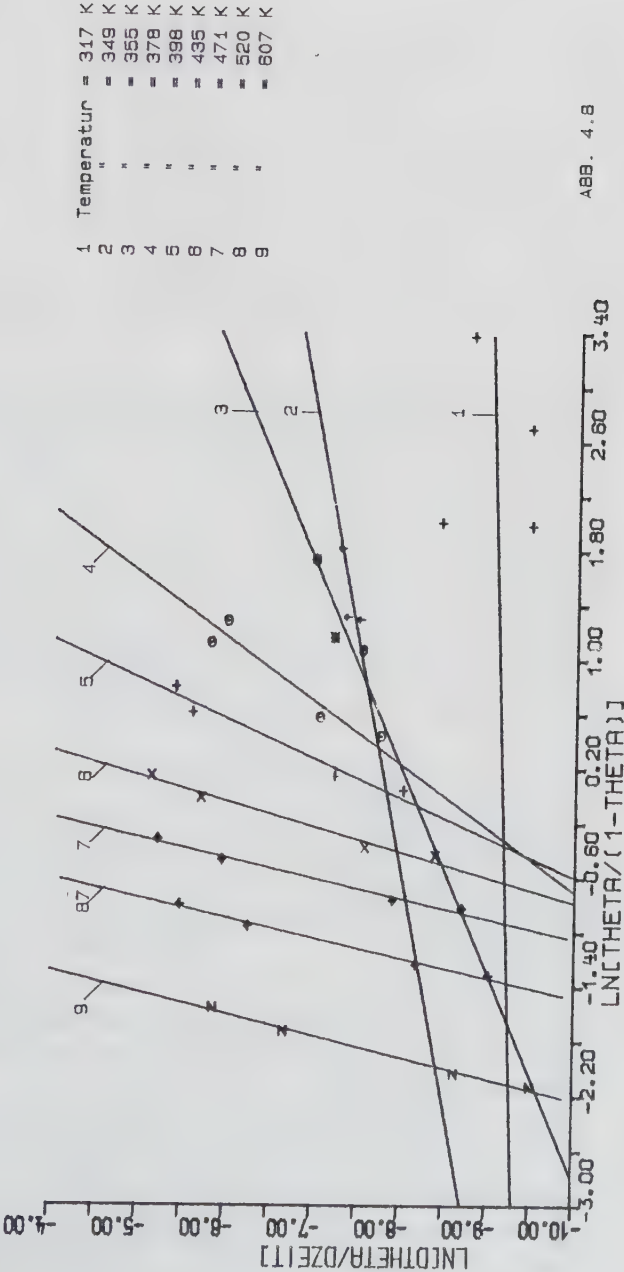


ABB. 4.8

4.1.3.3 Numerische Auswertung

Bei der Entwicklung der Modellgleichung B wurde angenommen, daß

$$\frac{A'F}{Q} K_a (1-\theta)^v \exp(-E_a/RT) \gg 1,$$

d.h., daß es sich um eine Gleichgewichtsdesorption handelt.

Das erste Ziel mit der numerischen Auswertung war, das neue Modell I ohne diese Vereinfachung zu testen und die Ergebnisse mit jenen aus dem vereinfachten Modell B zu vergleichen.

$$\text{Modell I: } \frac{d\theta}{dt} = - \frac{K_d \theta^v \exp(-E_d/RT)}{1 + \frac{A'F}{Q} n_m K_a (1-\theta)^v \exp(-E_a/RT)}$$

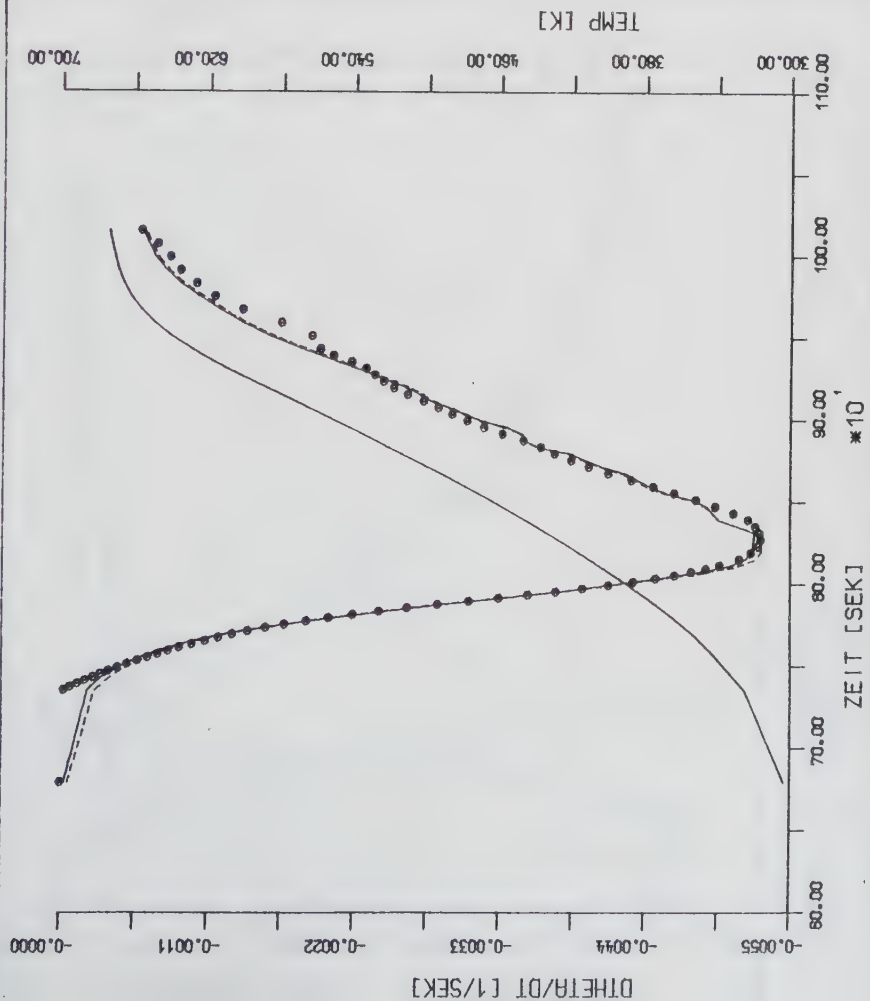
Die Optimerroutine (s. Abschnitt 3.4.1.2.1 und Anhang 2) ist für beide Fälle mit identischen Abbruchkriterien gelaufen. Die kleinste Quadratsumme, die für das Gleichgewichtsdesorptionsmodell (Modell B) gefunden wurde, war um ca. 10^3 größer als die kleinste Quadratsumme für das Modell, das zwar Readsorption berücksichtigt, aber nicht stets als Überwiegend annimmt (Modell I). Stets wurden nur solche Optimiererergebnisse verglichen, die unter gleichen Bedingungen gewonnen wurden. D.h. gleiches Experiment, ausgewertet mit den Modellen B und I jeweils für $v = 1, 2$ oder mitoptimiertem v .

Die Tabellen 4.2 bis 4.4 zeigen für 12 Versuche die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen gewonnen wurden, die optimalen Parameter und die zugehörigen Quadratsummen für das Modell I für den Fall, daß v bei 1 (Modell I2) oder 2 (Modell I3) festgehalten wurde bzw. zum Optimieren freigegeben wurde (Modell I1).

Aus den Abbildungen 4.9 bis 4.12 kann man die Güte der Anpassung bei $v = 2$ beurteilen. Bei kleinen θ -Werten weichen die experimentellen und die mit dem optimalen Parametersatz berechneten Spektren am meisten ab.

In der Abbildung 4.11 und 4.12 wurde die in der Literatur übliche Auftragung gegen die Temperatur gewählt. Die Abbildung 4.11 enthält dabei 4 gemessene und berechnete Spektren, die sich

ABT TRAGUNG DER EXPERIMENTELLEN (O) UND DER MIT MODELL I3 (---) UND MODELL II BERECHNETEN (—) SPEKTREN GEGEN DIE ZEIT FÜR VERSUCH 24 (ANFANGSBELEG. $\theta_0 = .77$, AUFHEIZRATE $\beta = 100$ K/min)



MODELL I3 :

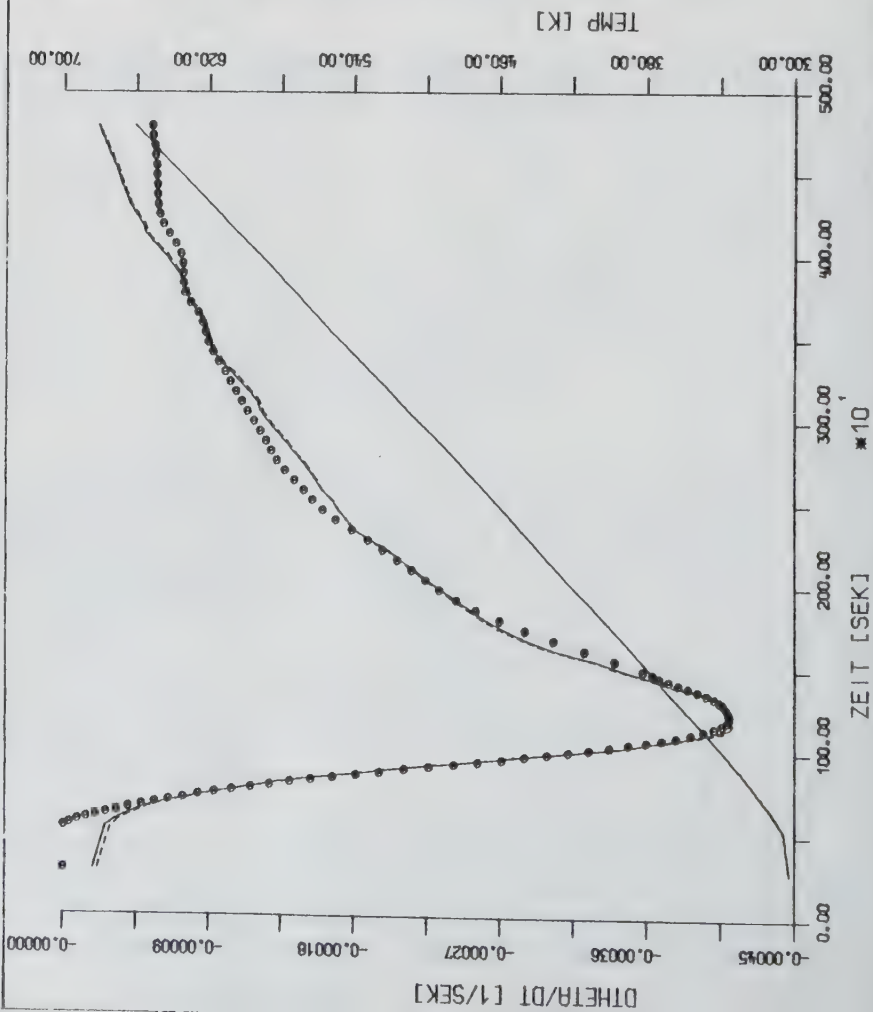
$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-Q K_d \theta^2 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)}{Q + A F N \theta K_2 (1-\theta)^2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)}$$

MODELL II :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-Q K_d \theta^2 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)}{Q + A F N \theta^2 K_2 (1-\theta)^2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) + K_1 (1-\theta)^2 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) Q}$$

Abb. 4.9

AUFTRAGUNG DER EXPERIMENTELLEN (ooo) UND DER MIT MODELL I3 (---) UND MODELL II BERECHNETEN (—) SPEKTREN GEGEN DIE ZEIT FÜR VERSUCH 23 (ANFANGSBELEG. $\theta_0 = .77$, AUFHEIZRATE $\beta = 5 \text{ K/min}$)



MODELL I3 :

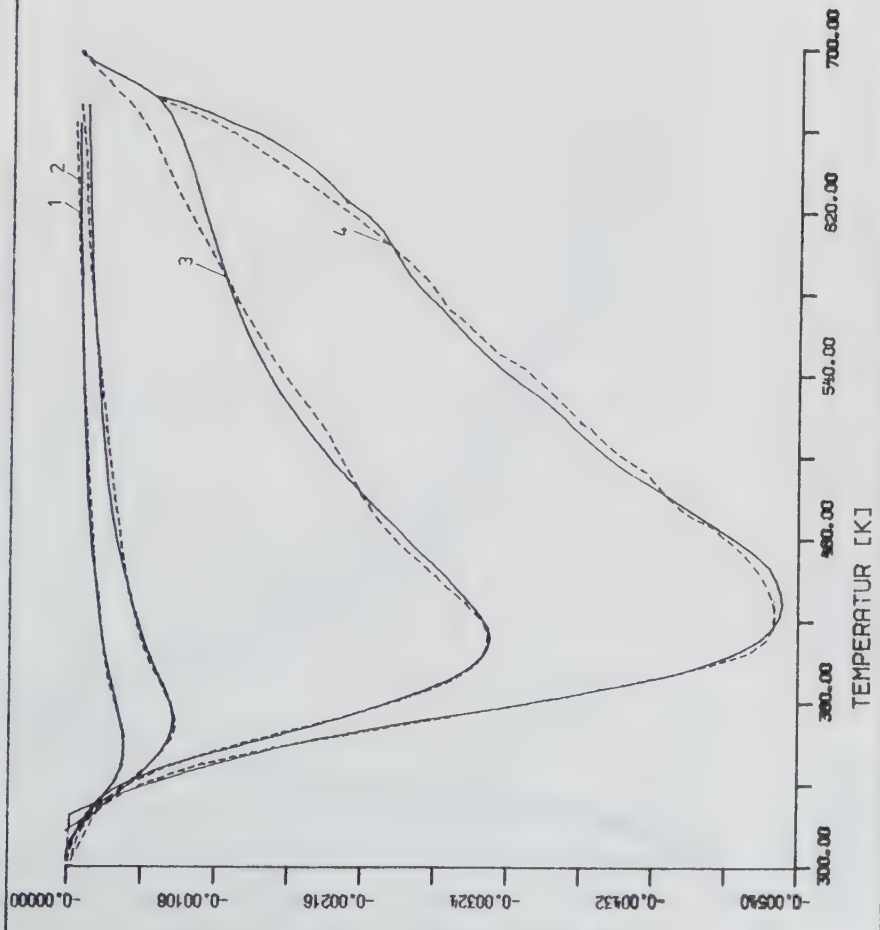
$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{-Q K_d \theta^2 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)}{Q + A' F N_m K_d (1-\theta)^2 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)}$$

MODELL II :

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{-Q K_d \theta^2 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)}{Q + A' F N_m K_2 (1-\theta)^2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) + K_1 (1-\theta)^2 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)}$$

Abb. 4.10

AUFTRAGUNG DER EXPERIMENTELLEN (—) UND DER MIT MODELL I₃ BERECHNETEN (---) SPEKTREN GEGEN DIE TEMPERATUR FÜR 4 VERSUCHE MIT GLEICHER ANFANGSBELEGUNG $\theta_0 = .77$



KURVE 1: $\beta = 5$ K/min
 KURVE 2: $\beta = 10$ K/min
 KURVE 3: $\beta = 50$ K/min
 KURVE 4: $\beta = 100$ K/min

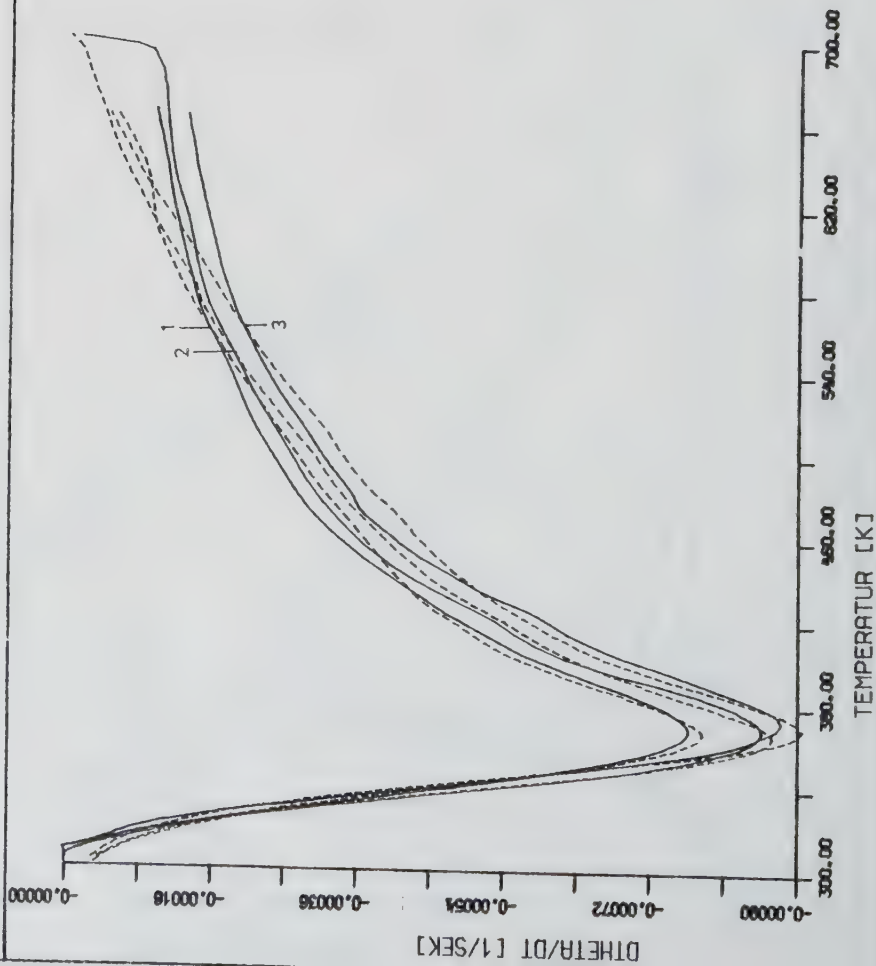
MODELL I₃ :

$$\frac{d\theta}{dt} = -Q K_d \theta^2 \exp(-E_d/RT)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{Q+A' F N m K_a (1-\theta)^2 \exp(-E_a/RT)}{dt}$$

Abb. 4.11

AUFTRAGUNG DER EXPERIMENTELLEN (—) UND DER MIT MODELL I₃ BERECHNETEN (---) SPEKTREN GEGEN DIE TEMPERATUR FÜR 3 VERSUCHE MIT GLEICHER AUFHEIZRATE $\beta = 10 \text{ K/min}$



KURVE 1: $\theta_0 = .76$
 KURVE 2: $\theta_0 = .84$
 KURVE 3: $\theta_0 = .89$

MODELL I₃ :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-Q K_d \theta^2 \exp(-E_d/RT)}{Q + A' F N_m K_a (1-\theta)^2 \exp(-E_a/RT)}$$

Abb. 4.12

Tabelle 4.2

Modell I2: $\frac{d\theta}{dt} = -K_D \exp(-E_D/RT)$

$$= \frac{Q + A' F n_m K_a (1 - \theta) \exp(-E_a/RT)}{dt}$$

Vers.- Nr.	Aufheiz- rate	Anfangs- belugung	Anz.d. Beobacht.	Optimale Parameter				Quadrat- summe Phi
				E_d	E_a	K_d	K_a	
23	5	0.77	112	85.79	79.73	1.49×10^{10}	5.64×10^{-7}	0.793×10^{-8}
30	5	1.00	120	73.40	65.36	1.97×10^8	5.13×10^{-9}	0.301×10^{-7}
08	10	0.76	112	70.88	64.08	7.34×10^6	1.11×10^{-9}	0.2771×10^{-7}
03	10	0.84	104	68.97	62.83	3.55×10^7	6.9×10^{-10}	0.488×10^{-7}
27	10	0.92	78	70.47	62.45	4.35×10^7	5.43×10^{-10}	0.428×10^{-7}
09	10	0.89	93	68.17	60.84	2.24×10^7	3.54×10^{-10}	0.433×10^{-7}
26	50	0.78	118	60.14	52.62	1.14×10^6	3.6×10^{-12}	0.343×10^{-6}
21	50	0.91	130	57.98	50.44	4.89×10^5	1.49×10^{-9}	0.499×10^{-6}
28	50	0.94	64	60.53	50.30	1.55×10^6	2.19×10^{-7}	0.439×10^{-6}
24	100	0.77	82	58.58	49.94	8.37×10^5	7.98×10^{-13}	0.896×10^{-6}
20	100	0.86	75	55.26	46.47	1.98×10^5	1.98×10^{-13}	0.215×10^{-5}
29	100	0.89	80	56.10	48.49	2.07×10^5	2.93×10^{-13}	0.523×10^{-5}

Tabelle 4.3

$$\text{Modell I3: } \frac{d\theta}{dt} = \frac{-Q K_D \theta^2 \exp(-E_D/RT)}{Q + A' F n K_A (1 - \theta)^2 \exp(-E_A/RT)}$$

Vers.- Nr.	Aufheiz- rate	Anfangsbe- legungsgrad	Anz.d.Be- obachtungen	Optimale Parameter				Quadrat- summe Phi
				E _d	E _a	K _d	K _a	
23	5	0.77	112	83.91	59.62	9.71x10 ⁹	1.17x10 ⁻⁹	0.152x10 ⁻⁷
30	5	1.00	120	65.43	37.80	1.01x10 ⁷	7.41x10 ⁻¹⁴	0.618x10 ⁻⁷
08	10	0.76	112	69.56	43.57	6.34x10 ⁷	2.37x10 ⁻¹²	0.518x10 ⁻⁷
03	10	0.84	104	66.73	42.24	1.88x10 ⁷	1.32x10 ⁻¹²	0.9104x10 ⁻⁷
27	10	0.89	93	66.76	39.34	1.28x10 ⁷	5.07x10 ⁻¹³	0.931x10 ⁻⁷
09	10	0.92	78	64.59	38.01	6.62x10 ⁶	3.50x10 ⁻¹³	0.741x10 ⁻⁷
26	50	0.78	118	65.11	37.73	8.28x10 ⁶	6.64x10 ⁻¹⁴	0.618x10 ⁻⁶
21	50	0.91	130	59.66	32.43	9.68x10 ⁵	1.23x10 ⁻¹⁴	0.934x10 ⁻⁶
28	50	0.94	64	62.84	31.84	3.71x10 ⁶	1.56x10 ⁻¹⁴	0.149x10 ⁻⁵
24	100	0.77	82	66.85	37.85	1.84x10 ⁷	4.71x10 ⁻¹⁴	0.768x10 ⁻⁶
20	100	0.86	75	64.19	32.79	4.55x10 ⁶	9.36x10 ⁻¹⁵	0.112x10 ⁻⁵
29	100	0.89	80	65.58	34.29	5.46x10 ⁶	1.36x10 ⁻¹⁴	0.135x10 ⁻⁵

Tabelle 4.4

Modell I1: $\frac{d\theta}{dt} = \frac{-Q K_d \vartheta^v \exp(-E_d/RT)}{Q + A' F n_m K_a (1 - \theta)^v \exp(-E_a/RT)}$

Vers.- Nr.	Aufheiz- rate	Anfangsbe- legungsgr.	Anz.d.Be- obachtungen	Optimale Parameter				Quadrat- summe Φ
				E_d	E_a	v	K_d	K_a
23	5	0.77	112	88.63	103.76	-0.149	3.15×10^{10}	1.01×10^{-3}
30	5	1.00	120	90.76	101.30	0.113	1.48×10^{11}	9.87×10^{-4}
08	10	0.76	112	71.39	81.75	0.125	6.56×10^7	2.11×10^{-7}
03	10	0.84	104	70.96	78.78	0.28	6.46×10^7	8.84×10^{-8}
09	10	0.92	78	78.23	96.85	-0.269	8.46×10^8	2.76×10^{-5}
27	10	0.89	93	79.21	95.59	-0.202	9.12×10^7	1.53×10^{-5}
26	50	0.78	118	61.48	49.56	1.22	1.92×10^6	1.4×10^{-12}
21	50	0.91	130	58.24	48.03	1.13	5.41×10^5	7.89×10^{-13}
28	50	0.94	64	60.54	50.02	1.18	1.2×10^6	6.21×10^{-6}
24	100	0.77	82	63.03	43.84	1.51	4.38×10^6	1.94×10^{-13}
20	100	0.86	75	61.62	37.26	1.68	1.84×10^6	2.61×10^{-14}
29	100	0.89	80	58.03	32.37	1.55	4.24×10^5	9.25×10^{-15}

bei gleichem Anfangsbelegungsgrad nur durch die verschiedenen Aufheizraten unterscheiden. Die Peakverschiebung, die mit steigenden Aufheizraten zu höheren Temperaturen hin erfolgt (wie es bei Anwesenheit von Readsorption zu erwarten ist /1, 4/), wird auch von der Optimierung eingehalten. Die Anpassung verschlechtert sich aber mit steigender Aufheizrate und sinkendem θ .

Die Abbildung 4.12 zeigt drei Spektren, die sich bei gleicher Aufheizrate im Anfangsbelegungsgrad unterscheiden. Aus dieser Abbildung kann man sehen, daß die Anpassung für langsame Aufheizraten und $v = 2$ schlechter als bei höheren Aufheizraten ist.

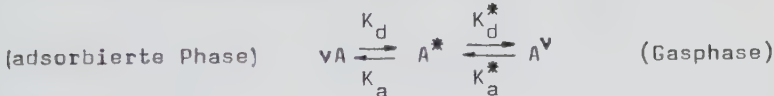
Es gibt bei der Existenz von nur einem Desorptionspeak prinzipiell zwei Möglichkeiten, den Wert für θ in die Modellgleichung einzubringen. Zum einen kann man, wenn wie hier vorhanden, das gemessene θ verwenden, zum anderen das θ an jedem Punkt durch Integration der Modellgleichung ermitteln (s. Abschn. 3.4.1.2.1). Nachdem sich durch Vergleiche gezeigt hat, daß sowohl im einen als auch im anderen Fall die Anpassung gleich gut war, wurde immer das gemessene θ verwendet. Schwankungen in der Messung der θ -Werte stören zwar den glatten Verlauf der berechneten Kurven haben aber praktisch keinen Einfluß auf die ermittelten Parameterwerte.

Ließ man v mitoptimieren, so war für alle Versuche die Anpassung besser (s. Tabelle 4.2). Der optimale v -Wert allerdings ändert sich mit der Aufheizrate. Bei langsamen Aufheizraten ($\theta = 5$ und 10 K/min) liegt v in der Nähe von Null. Das würde bedeuten, die Desorptionskinetik wäre von der Oberflächenkonzentration θ unabhängig. Bei schnelleren Versuchen ($\theta = 50$ und 100 K/min) wird v größer und geht gegen 2. Aus den Resultaten der Tabelle 4.2 wäre zu schließen, daß die Heizrate und nicht der Anfangsbelegungsgrad (wenn er zwischen 0.76 und 1 liegt) die Desorptionskinetik entscheidend beeinflusst.

Bei langsamen Versuchen und bei mitoptimiertem v (Modell I1) wurde ein E_a größer als E_d , d.h. eine negative Adsorptionswärme gefunden. Die K_d - und K_a -Werte variierten über einige Zehnerpotenzen. Das alles könnte daher rühren, daß ein zweiter Zustand, evtl. ein Precursor-Zustand (s. Abschn. 3.2.2) an der Desorptionsrate Anteil hat.

Die unterschiedliche Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit des Chemisorptions- und Precursorzustandes könnten eine Gesamtkinetik bedingen, welche bei verschiedenen Aufheizraten von den jeweiligen o.g. Geschwindigkeiten unterschiedlich beeinflußt wird.

So wurde nachstehendes einfaches Nettodesorptions-Precursor-Modell mit einer Aktivierungsenergie E_a^* ¹⁾ für die Adsorption auf den Precursorzustand getestet (s. Abschn. 3.2.2)



Modellgleichung (Modell II):

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-K_d \theta^v \exp(-E_d/RT)}{1 + \frac{K_a}{K_d^*} (1-\theta)^v \exp\left(-\frac{E_a - E_d^*}{RT}\right) + \frac{A^v F}{Q} n_m^* \frac{K_a K_a^*}{K_d^*} (1-\theta)^v \exp\left(-\frac{E_a - E_d^* + E_a^*}{RT}\right)}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-K_d \theta^v \exp(-E_d/RT)}{1 + \frac{K_a}{K_d^*} (1-\theta)^v \exp\left(-\frac{E_a - E_d^*}{RT}\right) \left[1 + \frac{A^v F}{Q} n_m^* K_a^* (1-\theta)^v \exp\left(-\frac{E_a^*}{RT}\right) \right]}$$

1) mit * wird der Precursorzustand bezeichnet.

Nach der Zusammenfassung verschiedener Modellparameter zu jeweils einem Optimierparameter ($E_a - E_d^* \rightarrow E_1$, $K_a/K_d^* \rightarrow K_1$,

$$E_a - E_d^* + E_a^* \rightarrow E_2, \frac{K_a K_{a_m}^*}{K_d^*} \rightarrow K_2)$$

wurde für dieses Modell, wie bei allen Modellen eine Reparametrisierung derart durchgeführt, daß man die logarithmierten präexponentiellen Faktoren mit in die jeweiligen exponentiellen Faktoren hineinnahm).

Die Tabellen 4.5 und 4.6 zeigen die optimalen Parametersätze und entsprechenden Quadratsummen bei der Desorptionsordnung $v = 2$ und mitoptimiertem v .

Die Abbildungen 4.13 und 4.14 lassen am Beispiel der Experimente 23 und 24 die Güte der Anpassung beurteilen¹⁾. Die Schwächen beider Modelle zeigen sich insbesondere bei niedrigeren und höheren Beladungsbereichen. Geht man von der Annahme aus, daß der Precursorzustand ein physikalischer Adsorptionszustand ist, dann geht E_a^* gegen Null. Nach Hayward und Trapnell /9/ läge der Kondensationsfaktor $K_{a_m}^*$ für ein leicht gebundenes Molekül in der Größenordnung von 0.1 bis 1, d.h., daß bei $\exp(-E_a^*/RT) \rightarrow 1$ $K_{a_m}^* \frac{A'F}{Q} \gg 1$ ist.

Damit erhält man für den physisorbierten Precursorzustand einen Ausdruck, dessen Form demjenigen der Modellgleichung I identisch ist (siehe Abschn. 3.2.2).

Einige Parameter in Tabelle 4.5 und 4.6 waren sehr stark korreliert (siehe Tabelle 4.11). Die entsprechenden Parameterwerte darf man daher, wie immer bei starker Korrelation, eigentlich nicht getrennt voneinander betrachten, sondern muß sie immer im Zusammenhang miteinander interpretieren (siehe Tabelle 4.5 und 4.6 Spalte 12). Aus den Ergebnissen des Modells II ist zunächst zu ersehen, daß die Anpassung nur unwesentlich verschieden von der aus Modell I ist. Bei Modell II fällt jedoch auf, daß sowohl für $v = 2$ als auch für mitoptimiertes v , der dritte Term im Nenner für alle langsamen Versuche jeweils

1) siehe auch Abb. 4.9 - 4.12.

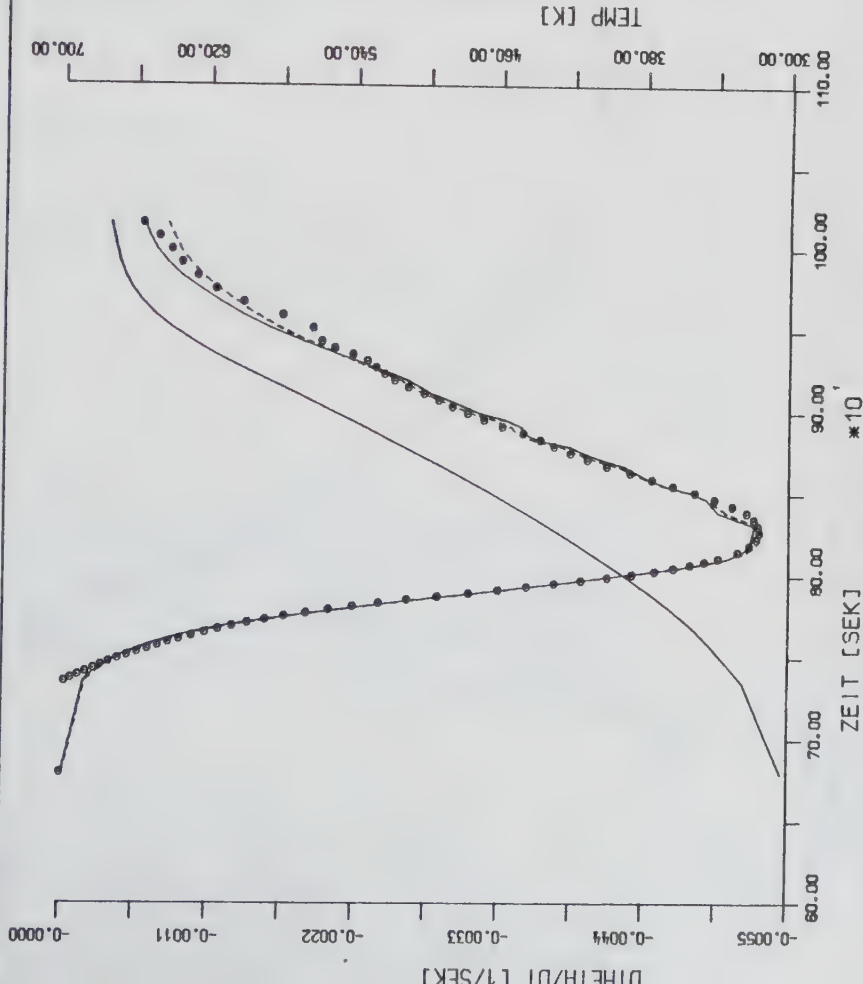
Modell III: $\frac{d\theta}{dt} = \frac{-K_D \exp(-E_D/RT) \theta^2}{1 + \frac{K_a}{K_D} \exp(-(\epsilon_a - \epsilon_D^*)/RT)(1 - \theta)^2} \left[1 + K_a^* \exp(-\epsilon_a^*/RT) \frac{AIF}{Q} n_m^* \right]$

Vers.-Nr.	Aufheizrate β	Anfangs- θ Belegung θ_0	Optimale Parameter							Phi	$\frac{AIF}{Q} K_a^* n_m^* \exp(-\frac{\epsilon_a^*}{RT})$ bei T = 400°K
			ϵ_D	ϵ_1	ϵ_2	K_D	K_1	K_2	$\dot{v}$		
23	5	0.77	59.39	-29.45	70.25	5.68×10^{13}	1.75×10^3	0.60	0.08	$.418 \times 10^{-8}$	281.996
30	5	1	61.41	-35.04	73.06	3.35×10^{14}	3.21×10^2	3.95	0.06	$.984 \times 10^{-8}$	808.943
08	10	0.76	51.69	-22.70	58.02	1.68×10^{13}	1.22×10^5	1.95×10^{-2}	0.33	$.194 \times 10^{-7}$	39.403
03	10	0.84	51.05	-24.67	58.13	6.65×10^{12}	3.02×10^4	9.25×10^{-3}	0.32	$.259 \times 10^{-7}$	40.613
09	10	0.92	51.44	-23.77	64.74	4.62×10^{13}	1.58×10^5	0.40	-0.02	$.210 \times 10^{-7}$	61.446
27	10	0.89	48.51	-27.59	63.42	8.12×10^{12}	2.12×10^4	0.11	-0.13	$.141 \times 10^{-7}$	59.65
26	50	0.78	57.62	-18.63	45.61	8.32×10^{13}	1.40×10^6	7.93×10^{-5}	1.21	$.239 \times 10^{-6}$	1.874
21	50	0.91	42.69	-43.61	31.26	2.46×10^9	3.17	3.37×10^{-9}	1.16	$.400 \times 10^{-6}$	1.539
28	50	0.94	54.30	-29.08	47.11	6.05×10^{12}	9.00×10^3	2.58×10^{-5}	0.85	$.315 \times 10^{-6}$	2.773
24	100	0.77	54.90	-35.55	36.58	6.27×10^5	9.91×10^{-5}	4.48×10^{-14}	1.48	$.422 \times 10^{-6}$	2.708
20	100	0.86	47.62	-47.46	21.45	3.22×10^{10}	4.42	3.75×10^{-10}	1.73	$.747 \times 10^{-6}$	0.728
29	100	0.89	67.65	-37.51	34.98	1.98×10^7	1.18×10^{-4}	4.44×10^{-14}	2.04	$.129 \times 10^{-5}$	1.110

Modell II2: $\frac{d\theta}{dt} = \frac{-K_D \exp(-E_D/RT) \theta^2}{1 + \frac{K_a \exp(-E_a - E_D^*)/RT}{K_D} (1 - \theta)^2} + K_a \exp(-E_a^*/RT) \frac{A^* F}{Q} n_m$

Vers. i-Nr.	Aufheizrate	Anfangsbeladung θ^0	Optimale Parameter							Phi	$\frac{A^* F}{Q} K_a n_m \exp(-\frac{E_a}{RT})$ bei T = 400 K
			E_D	E_1	E_2	K_D	K_1	K_2	V		
23	5	0.77	98.33	-7.96	74.40	2.89×10^{17}	1.16×10^5	4.86×10^{-2}	2	$.123 \times 10^{-7}$	63.324
30	5	1	105.73	-12.26	78.76	4.55×10^{13}	1.21	5.17×10^{-6}	2	$.354 \times 10^{-7}$	47.722
08	10	0.76	16.42	-72.05	-9.08	8.25×10^9	1.78	4.45×10^{-10}	2	$.414 \times 10^{-7}$	12.866
03	10	0.84	17.82	-81.30	-6.44	4.93×10^9	5.1×10^{-2}	4.75×10^{-10}	2	$.793 \times 10^{-7}$	13.428
09	10	0.92	21.63	-93.21	-5.18	1.28×10^{10}	1.52×10^{-3}	8.22×10^{-10}	2	$.470 \times 10^{-7}$	14.838
27	10	0.89	19.62	-86.82	-7.71	4.07×10^{10}	8.16×10^{-2}	2.11×10^{-9}	2	$.765 \times 10^{-7}$	10.411
26	50	0.78	66.11	-24.06	38.80	1.81×10^9	5.96×10^{-1}	1.88×10^{-11}	2	$.565 \times 10^{-6}$	1.685
21	50	0.91	70.69	-31.81	42.59	1.07×10^8	1.62×10^{-3}	1.44×10^{-12}	2	$.809 \times 10^{-6}$	1.480
28	50	0.94	50.85	-67.37	18.62	1.98×10^{10}	1.94×10^{-3}	8.11×10^{-11}	2	$.123 \times 10^{-5}$	2.127
24	100	0.77	66.64	-26.54	37.55	3.07×10^7	1.31×10^{-3}	9.82×10^{-14}	2	$.741 \times 10^{-6}$	2.769
20	100	0.86	50.09	-52.31	17.92	1.01×10^{10}	1.81×10^{-1}	2.27×10^{-11}	2	$.896 \times 10^{-6}$	0.73
29	100	0.89	67.17	-36.77	35.52	1.64×10^7	1.32×10^{-4}	4.84×10^{-15}	2	$.130 \times 10^{-5}$	0.114

AUFTRAGUNG DER EXPERIMENTELLEN (ooo) UND DER MIT MODELL II
BERECHNETEN SPEKTREN GEGEN DIE ZEIT FÜR VERSUCH 24
(ANFANGSBELEGUNG $\theta_0 = .77$, AUFHEIZRATE $\beta = 100$ K/min)



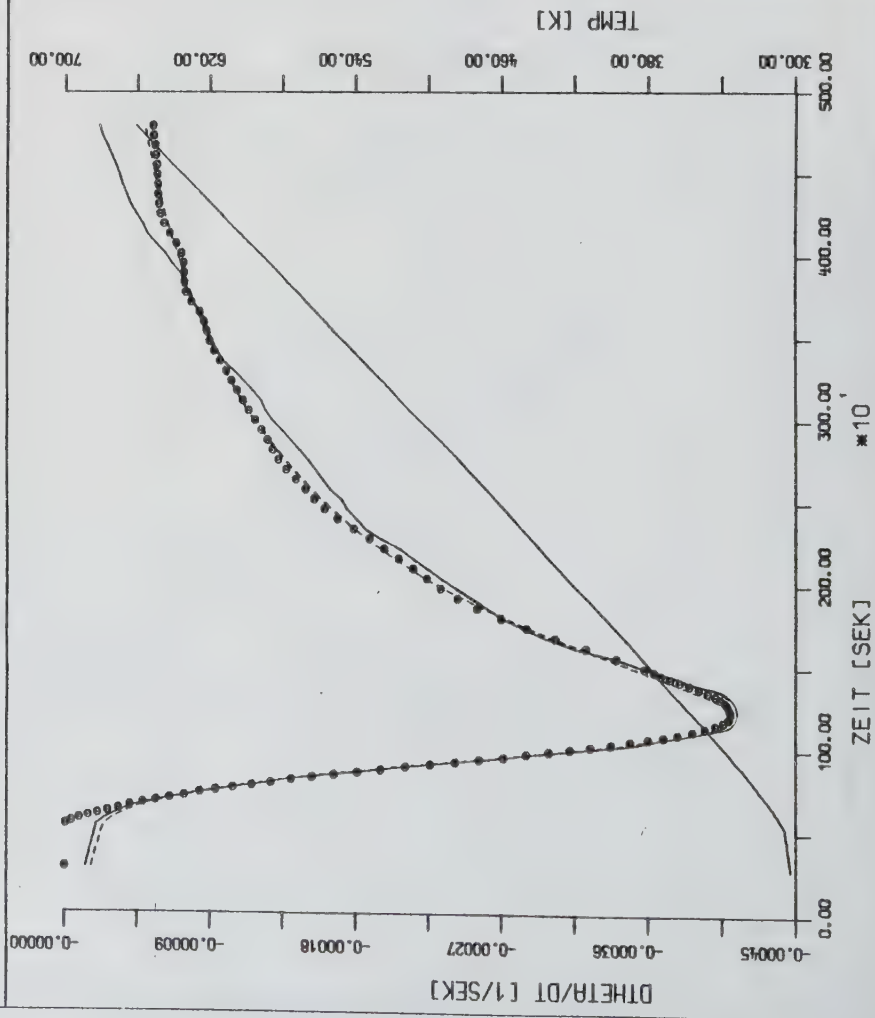
MODELL II :

$$- \theta \cdot K_2 \cdot \frac{E_2}{RT} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \theta \cdot K_1 \cdot (1-\theta)^y \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + K' \cdot F \cdot \frac{E_2}{RT} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

(—) OPTIMIERTE REAKTIONSORDNUNG
(---) REAKTIONSORDNUNG $y = 2$

AUFTRAGUNG DER EXPERIMENTELLEN (ooo) UND DER MIT MODELL II
BERECHNETEN SPEKTREN GEGEN DIE ZEIT FÜR VERSUCH 23
(ANFANGSBELEGUNG $\theta_0 = .77$, AUFHEIZRATE $\beta = 5 \text{ K/min}$)



MODELL II :

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{a K_0 \theta^v \exp(-\frac{E_d}{RT})}{\theta + \frac{E_1}{RT} \exp(-\frac{E_1}{RT}) + A' F \frac{M}{M_0} K_2 (1-\theta)^v \exp(-\frac{E_2}{RT})}$$

(—) OPTIMIERTE REAKTIONSGLEICHUNG
(ooo) REAKTIONSGLEICHUNG $v = 2$

Tabelle 4.11

Parameterkorrelationsmatrix (Beispiel für Versuch 24)

Modell I:
$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-K_d \theta^v \exp(E_d/RT)}{1 + \frac{A^*F}{Q} K_a n_m (1-\theta)^v \exp(-E_a/RT)}$$

	E_a	K_d	K_a	v
E_d	0.0543	0.9974	0.2532	0.5769
E_a	-0.0126	0.9787	0.7769	
K_d		0.1892	0.6283	
K_a			0.6399	

Modell II:
$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-K_d \theta^v \exp(E_d/RT)}{1 + K_1 (1-\theta)^v \exp(-E_1/RT) + \frac{A^*F}{Q} n_m^* K_2 (1-\theta)^v \exp(E_2/RT)}$$

A) v mitoptimiert

	E_1	E_2	K_d	K_1	K_2	v
E_d	0.7143	0.9645	0.9256	0.5591	0.9347	0.5852
E_1	0.5870	0.9204	0.9780	0.9045	0.6203	
E_2		0.8236	0.4066	0.8738	0.3572	
K_d			0.8285	0.9855	0.6979	
K_1				0.7982	0.6059	
K_2					0.5678	

B) v = 2 fest

	E_1	E_2	K_d	K_1	K_2
E_d	0.9996	1.0000	0.9989	0.9983	0.9989
E_1	0.9997	0.9985	0.9988	0.9988	0.9986
E_2		0.9987	0.9983	0.9988	0.9988
K_d			0.9996	1.0000	
K_1				0.9997	

Modell III:
$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-K_d \theta^\gamma \exp(-(E_{do} - \alpha\theta/RT))}{1 + \frac{A^+ F}{Q} n_m K_a (1 - \theta)^\gamma \exp(-(E_{ao} - \gamma\theta/RT))}$$

	E_{ao}	K_d	K_a	α	γ	v
E_{do}	0.8625	0.9949	0.8280	0.9840	0.8734	0.1808
	E_{ao}	0.8794	0.9967	0.8014	0.9911	-0.2975
		K_d	0.8512	0.9612	0.8936	0.1726
			K_a	0.7557	0.9846	-0.3432
				α	0.8095	0.2140
					γ	-0.2207

viel größer als 1 ist. Für Versuche mit Aufheizraten von 50 und 100 K/min werden der zweite und dritte Term fast gleichwertig, das bewirkt eine Abnahme des Anfangshafteffizienten für den Precursorzustand ($S_o^* = K_a^* n_m^* \exp(-E_a^*/RT)$) um ca. 3 Zehnerpotenzen (von ca. 10^{-3} auf 10^{-6}).

Diese starke Variation des dritten Terms im Nenner steht im Einklang mit der Variation der Desorptionsordnung v (s. Tabelle 4.5), die gegen Null geht bei niedrigen Aufheizraten, bei höheren dagegen gegen Zwei. Wie auch bei Modell I3 war die Anpassung mit $v = 2$ schlechter (s. Tabelle 4.6).

Mit Hilfe der vorliegenden Messungen kann also eine klare Entscheidung darüber, ob das einfache Langmuir-Modell (Modell I) oder das Precursor-Modell die experimentellen Resultate besser beschreibt, nicht getroffen werden.

Aus den Arrhenius-Auftragungen und zum Teil aus der isosteren Analyse, erschien es zulässig, eine Abhängigkeit der Sorptionsenergie von der Beladung anzunehmen. Am einfachsten ist es eine lineare Abhängigkeit der Sorptionsenergie mit der Beladung zu testen (s. Abschn. 3.2.3).

Da das Precursormodell trotz höherer Parameterzahl keine wesentlich bessere Anpassung als Modell I brachte, wurde letzteres als Ausgangspunkt für ein Modell mit $E = E(\theta)$ gewählt.

Die entsprechende Modellgleichung (Modell III) lautet damit:

$$\text{Modell III: } \frac{d\theta}{dt} = \frac{-K_d \theta^v \exp\left(-\frac{E_{do} - \alpha\theta}{RT}\right)}{1 + \frac{A'F}{Q} n_m K_a (1-\theta)^v \exp\left(-\frac{E_{ao} - \gamma\theta}{RT}\right)}$$

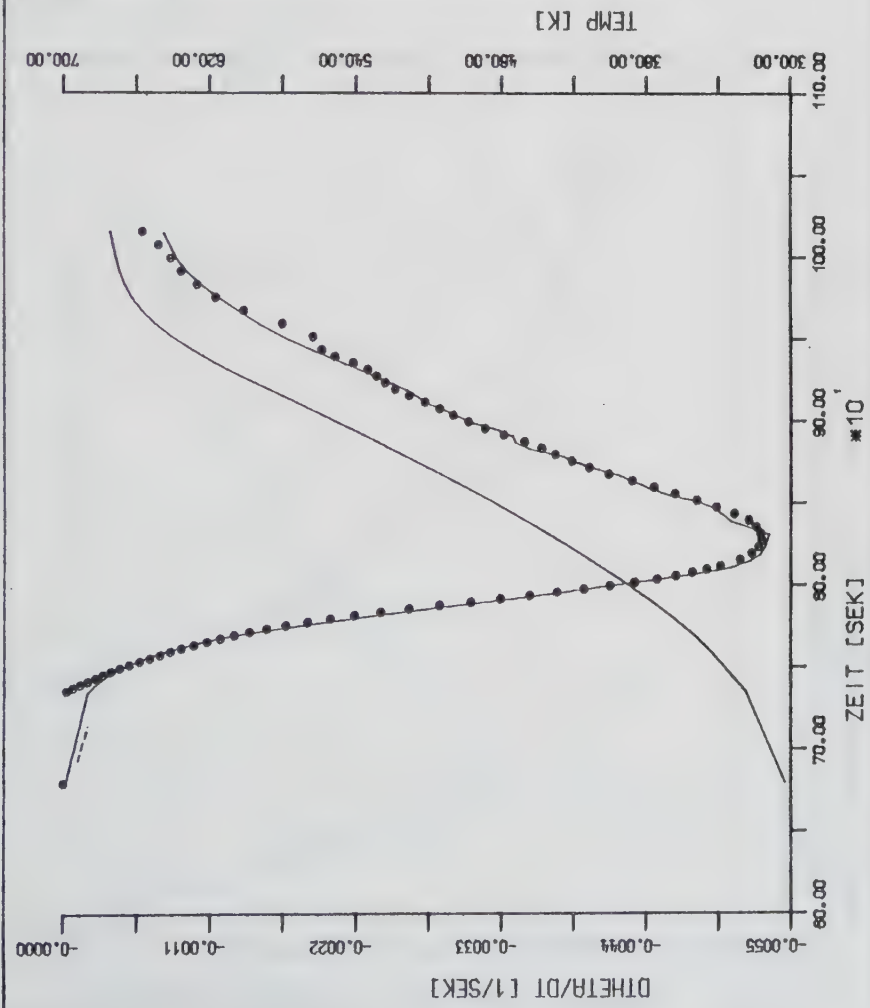
Die Tabelle 4.7 und Abbildung 4.15 und 4.16 zeigen eine deutlich bessere Anpassung als alle anderen getesteten Modelle. In diesen Abbildungen sind als Beispiel, wie bei den anderen Modellen die Experimente 23 und 24 aufgetragen. Bei Versuch 23 sieht man, daß der Abstieg der Desorptionsrate recht gut wiedergegeben wird, was frühere Modelle nicht erreicht haben.

Tabelle 4.7

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{QK_D \theta^V \exp(-(\epsilon_{do} - \alpha\theta/RT))}{Q + A'F\eta_m K_A (1-\theta)^V \exp(-(\epsilon_{ao} - \gamma\theta/RT))}$$

Vers. Nr.	Aufheizrate	θ_o	V	ϵ_{do}	ϵ_{ao}	K_D	K_A	α	γ	Phi
23	5	0.77	0.114	140.76	148.04	1.06×10^{15}	4.06	32.29	29.67	$.176 \times 10^{-8}$
30	5	1	0.261	140.43	141.96	1.28×10^{15}	1.05	26.44	22.44	$.475 \times 10^{-8}$
08	10	0.76	0.230	135.81	136.93	7.08×10^{12}	3.13×10^{-3}	44.76	37.62	$.765 \times 10^{-8}$
03	10	0.84	0.626	122.84	108.25	6.69×10^{11}	5.95×10^{-6}	32.94	20.01	$.942 \times 10^{-8}$
09	10	0.92	0.130	123.15	121.88	9.52×10^{11}	2.89×10^{-4}	28.82	20.43	$.710 \times 10^{-8}$
27	10	0.89	0.181	131.49	130.40	4.39×10^{12}	1.19×10^{-3}	33.81	26.26	$.469 \times 10^{-8}$
26	50	0.78	1.33	114.49	90.99	6.18×10^{10}	4.53×10^{-9}	30.65	21.49	$.183 \times 10^{-6}$
21	50	0.91	1.21	93.59	74.18	5.32×10^8	1.33×10^{-10}	17.46	11.12	$.361 \times 10^{-6}$
28	50	0.94	1.12	102.98	69.31	3.61×10^9	5.95×10^{-11}	22.56	6.13	$.162 \times 10^{-6}$
24	100	0.77	1.61	85.87	59.80	4.40×10^8	4.69×10^{-12}	12.74	7.79	$.405 \times 10^{-6}$
20	100	0.86	2.06	113.18	58.96	4.99×10^{10}	1.84×10^{-12}	25.92	6.78	$.467 \times 10^{-6}$
29	100	0.89	2.46	102.42	27.71	4.70×10^9	2.64×10^{-15}	20.15	-8.30	$.766 \times 10^{-6}$

AUFTRAGUNG DER EXPERIMENTELLEN (●●●) UND DER MIT MODELL III
 BERECHNETEN (—) SPEKTREN GEGEN DIE ZEIT FÜR VERSUCH 24
 (ANFANGSBELEGUNG $\theta_0 = .77$, AUFHEIZRATE $\beta = 100$ K/min)

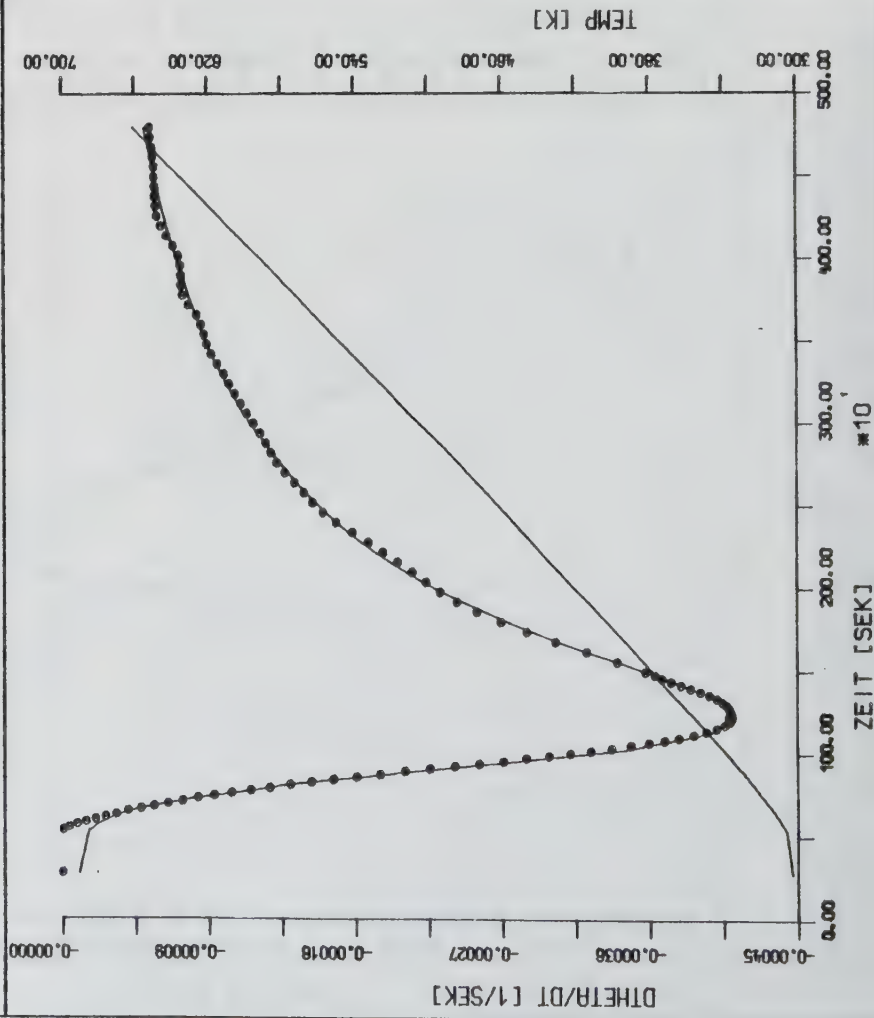


MODELL III:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-\theta K_d \beta^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_d - Q\theta}{RT}\right)}{\theta + A' F K_B (1-\theta)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_B - \gamma\theta}{RT}\right)}$$

Abb. 4.15

AUFTRAGUNG DER EXPERIMENTELLEN (ooo) UND DER MIT MODELL III
BERECHNETEN (—) SPEKTREN GEGEN DIE ZEIT FÜR VERSUCH 23
(ANFANGSBELEGUNG $\theta_0 = .77$, AUFHEIZRATE $\beta = 5$ K/min)

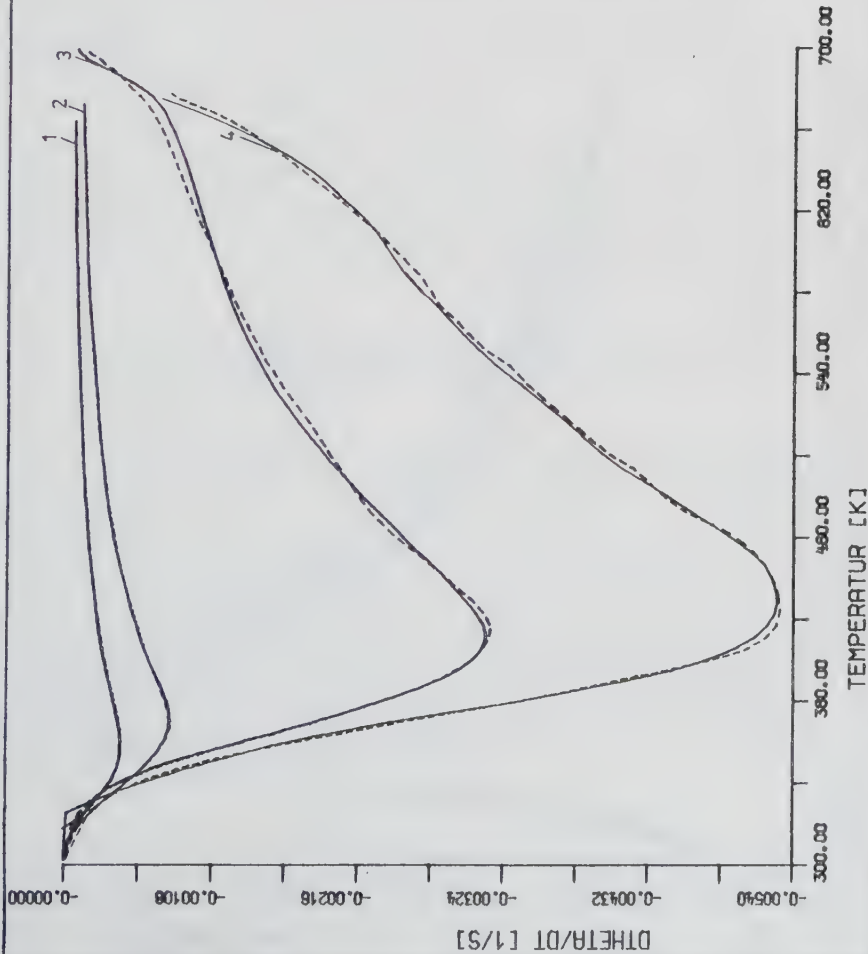


MODELL III:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-g K_d g^V \exp\left(-\frac{E_d - Q_d \theta}{RT}\right)}{Q + A' F N_d K_d (1 - \theta)^V \exp\left(-\frac{E_d - Q_d \theta}{RT}\right)}$$

Abb. 4.18

AUFTRAGUNG DER EXPERIMENTELLEN (—) UND DER MIT MODELL III
BERECHNETEN (---) SPEKTREN GEGEN DIE TEMPERATUR FÜR 4
VERSUCHE MIT GLEICHER ANFANGSBELEGUNG $\theta_0 = .77$

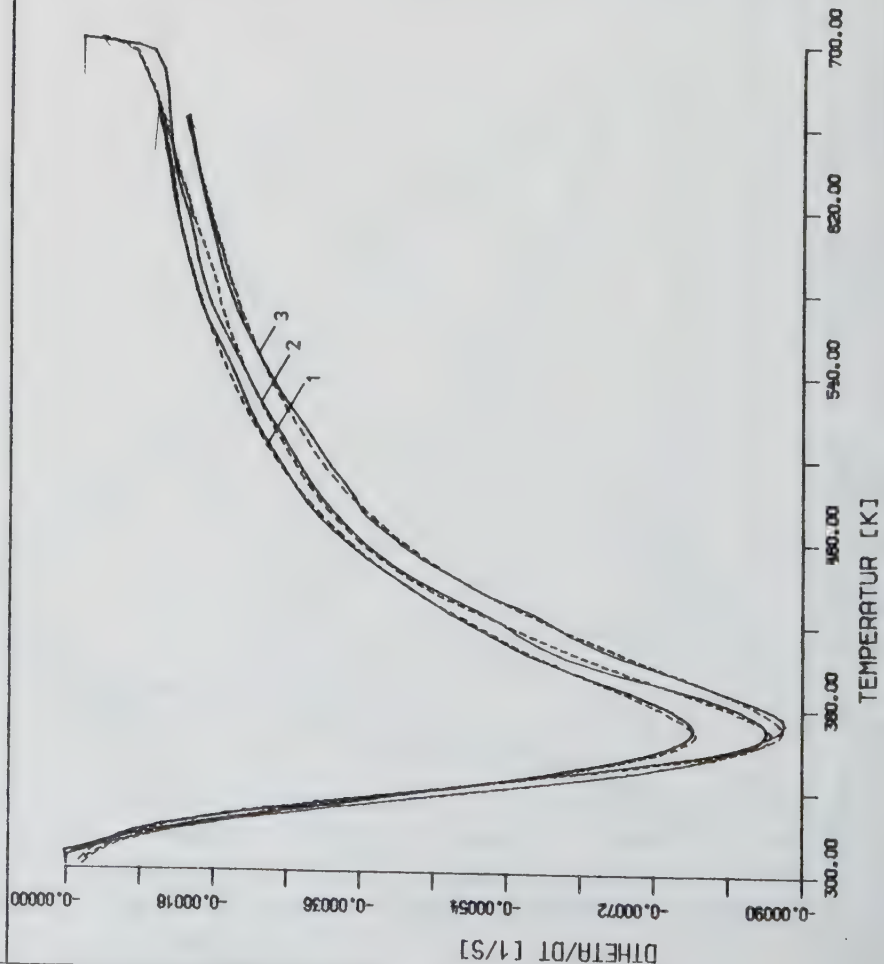


KURVE 1: $\beta = 5$ K/min
KURVE 2: $\beta = 10$ K/min
KURVE 3: $\beta = 50$ K/min
KURVE 4: $\beta = 100$ K/min

MODELL III:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-Q K_d \theta^V \exp\left(-\frac{E_d - Q_d \theta}{RT}\right)}{Q + A' F N_m K_d (1-\theta)^V \exp\left(-\frac{E_d - Q_d \theta}{RT}\right)}$$

AUFTRAGUNG DER EXPERIMENTELLEN (—) UND DER MIT MODELL III
BERECHNETEN (---) SPEKTREN GEGEN DIE TEMPERATUR FÜR 3
VERSUCHE MIT GLEICHER AUFHEIZRATE $\beta = 10 \text{ K/min}$



KURVE 1: $\Theta_0 = .78$
KURVE 2: $\Theta_0 = .84$
KURVE 3: $\Theta_0 = .88$

MODELL III:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-\Theta K_d \theta^V \exp\left(-\frac{E_d - \alpha \theta}{RT}\right)}{\Theta + A' F Nm K_a (1-\theta)^V \exp\left(-\frac{E_a - \gamma \theta}{RT}\right)}$$

Abb. 4.18

Um einen besseren Vergleich mit Modell I zu haben wurden in den Abbildungen 4.17 und 4.18 die Versuche bei gleicher Anfangsbelegung ($\theta_0 = 0.77$) und variabler Aufheizrate, sowie die Versuche mit gleicher Aufheizrate und variabler Anfangsbelegung gegen die Temperatur aufgetragen (vergl. mit Abb. 4.11 und 4.12). Vom Standpunkt der Anpassung aus, kann man dem Modell III den Vorzug geben. Das Verhalten der Parameter von Versuch zu Versuch ist aber nicht besser geworden. So ist für γ noch eine ähnliche Variation wie bei den anderen Modellen zu finden. Die Adsorptionswärme lag hier für langsame Versuche in der Nähe von Null und wurde bei höheren Aufheizraten positiv. Die präexponentiellen Faktoren werden mit steigender Aufheizrate kleiner. Dabei muß man jedoch, wie schon früher gesagt wurde, wieder bedenken, daß man, weil diese Parameter (E und K) hoch korreliert sind (s. Tabelle 4.11), sie nicht getrennt interpretieren darf. Prinzipiell wäre es möglich weitere Modelle zu testen, jedoch müßten diese physikalisch begründet werden. Die Anwendung komplizierterer Modelle käme nur dann in Frage, wenn ergänzende Informationen aus anderen Untersuchungsmethoden die Berechtigung dazu liefern (z.B. über Struktur, Reaktionsordnung etc.).

4.1.3.4 Vorschlag für einen Precursorzustand auf dem Katalysator HA-HPV

In Alumo-Silikat-Katalysatoren mit hohem Aluminiumgehalt auf der Oberfläche können die Si-Atome als Lewisäure-Zentren wirken /69/.

Das Wasser könnte also auf diese Lewiszentren molekular adsorbieren (basischer Charakter des Wassers /70/) und sich in einem zweiten Schritt aufspalten. Dabei könnte wie A. Leonard u.a. /70/ vorgeschlagen haben und wie folgendes Schema zeigt, die OH-Gruppe an einem Al-Atom und der Wasserstoff an einem O-Atom des Aluminiumoxids adsorbieren.

4.1.3.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Modelle III und I unterscheiden sich nur durch die Belegungsabhängigkeit der Sorptionsenergie, Modell III bringt aber eine deutliche Verbesserung in der Anpassung. Das Modell II (chemisorbierter Precursorzustand) brachte dagegen keine merkliche Verbesserung in der Anpassung. Wenn dennoch ein Precursorzustand existierte, so genügte es deshalb einen physisorbierten Precursorzustand einzunehmen, da damit das Modell II die Form des Modells I erhält.

Die Modellparameter in Modell II mit physisorbiertem Zustand sind zahlreicher als im Modell I. Sie können jedoch nicht getrennt optimiert werden.

Da jeder Optimierparameter mehrere Modellparameter beinhalten kann und jeder Modellparameter unterschiedlich von verschiedenen Aufheizraten oder Belegungsgraden beeinflusst werden kann, ist es erklärlich, daß jeweils auch unterschiedliche optimale Werte erhalten werden.

Daraus läßt sich schließen, daß das katalytische System Wasser-Silika-Alumina (HA-HPV) von einem physisorbierten Precursorzustand mit beladungsabhängigen Sorptionsenergien am besten beschrieben wird.

4.2 Katalysatorsystem Silika-Alumina (HA-HPV)/Alkohol

Nach Auskunft der Herstellerfirma wird der Katalysator HA-HPV derart hergestellt, daß Aluminiumoxyd auf ein Silikagel aufgebracht wird und im anschließenden Verarbeitungsprozeß sollen sich dann die gesamten 25 Gewichtsprozent Aluminiumoxid nur auf der Oberfläche befinden, jedoch zusammen mit Siliziumoxid eine neue Struktur eingehen.

Daraus läßt sich vermuten, daß ein großer Anteil der Oberfläche als Aluminiumoxid betrachtet werden kann (s. Abschn. 4.1.3.4).

Aus der Literatur /72, 73/ ist bekannt, daß für die Alkoholdehydratisierung auf Alumina basische und saure Zentren benötigt werden. Die basischen Zentren bilden dabei die $\text{Al}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{Al}$ Gruppen, während die sauren Zentren von $\text{Al}-\text{OH}$ Gruppen gebildet werden. Die Dehydratisierung soll hier so ablaufen, daß bei tieferen Temperaturen ($<473^\circ\text{K}$) bevorzugt Äther, bei höheren Temperaturen Äthylen entsteht. Die im Haus durchgeführten Dehydratisierungsuntersuchungen am selben Katalysator /74, 75/ haben in Übereinstimmung mit der Literatur ergeben, daß die optimale Reaktionstemperatur für eine hohe Äthylenausbeute bei ca. 580°K liegt. Aus Tabelle 4.10 kann man erkennen, daß der auf der Oberfläche von der vorhergehenden Adsorption noch vorhandene Rest an Wasser bei 580°K , auch bei der höchsten Anfangsbelegung sehr gering ist.

Es erschien interessant zu prüfen, ob die Alkoholdehydratisierung zu Äthylen auch bei niederen Temperaturen erfolgt, wenn man den Wasseranteil auf der Oberfläche durch geeignete Maßnahmen niedrig hält.

Dazu wurde der Katalysator in einem trockenen He-Strom (0,5 ppm Restwasser) bis 720°K aufgeheizt und bis zur Gewichtskonstanz bei dieser Temperatur geheizt. Noch immer unter trockenem He-Strom wurde der Katalysator auf 300°K abgekühlt. Das Gewicht blieb dabei konstant. Damit wurde erreicht, daß der Gehalt an Restwasser auf der Katalysatoroberfläche

Tabelle 4.10

Gemessene, umgerechnete und ausgewählte Daten
Versuch Nr. 30

gewählt. Punkte	T $^{\circ}K$	$d\theta/dt$	θ	gewählt. Punkte	T $^{\circ}K$	$d\theta/dt$	θ
334	301.066	0.	.998270	1250	431.811	-.234289E-03	.400372
436	303.791	-.135607E-05	.993115	1265	434.483	-.227857E-03	.392844
444	304.583	-.964458E-05	.992082	1282	437.148	-.221579E-03	.385272
452	305.418	-.193839E-04	.990697	1298	439.817	-.215395E-03	.377485
460	306.290	-.291470E-04	.989042	1314	442.480	-.209320E-03	.369616
468	307.190	-.394366E-04	.987286	1334	444.199	-.193931E-03	.352230
476	308.113	-.500441E-04	.985556	1394	456.004	-.184341E-03	.336897
484	309.061	-.601859E-04	.983911	1436	462.754	-.176645E-03	.321344
492	310.049	-.719762E-04	.982342	1474	469.451	-.168304E-03	.307161
498	310.817	-.840462E-04	.981167	1514	476.223	-.160369E-03	.292975
504	311.613	-.890332E-04	.979943				
510	312.444	-.975660E-04	.978614				
516	313.309	-.106185E-03	.977181				
522	314.200	-.114978E-03	.975592				
528	315.113	-.124140E-03	.973824				
534	316.045	-.133905E-03	.971871				
				1554	483.164	-.156293E-03	.276361
				1594	490.055	-.139465E-03	.264963
				1634	497.193	-.132595E-03	.254623
				1674	504.427	-.131576E-03	.244023
				1714	511.466	-.130347E-03	.234376
				1754	518.009	-.124565E-03	.216191
540	316.979	-.144504E-03	.969690	1794	524.821	-.117612E-03	.205986
546	317.889	-.156109E-03	.967248	1834	531.312	-.111101E-03	.196381
552	318.758	-.168812E-03	.964572	1874	538.091	-.106836E-03	.185800
558	319.589	-.182599E-03	.961665	1914	544.976	-.103955E-03	.176047
564	320.398	-.197359E-03	.958620	1954	551.972	-.101117E-03	.168389
570	321.207	-.212935E-03	.955437	1994	559.057	-.986631E-04	.159761
576	322.030	-.229148E-03	.952173	2034	566.681	-.953175E-04	.149673
582	322.876	-.245810E-03	.948835	2074	572.504	-.907553E-04	.138629
588	323.746	-.262743E-03	.945418	2114	579.317	-.857462E-04	.130915
594	324.631	-.279743E-03	.941892	2154	586.349	-.814445E-04	.125767
600	325.522	-.296656E-03	.938186	2194	593.443	-.783679E-04	.119536
606	326.416	-.313457E-03	.934323	2234	600.702	-.762352E-04	.112935
612	327.310	-.330248E-03	.930322	2274	607.844	-.743078E-04	.106068
618	328.261	-.345831E-03	.925886	2314	614.636	-.725431E-04	.970629E-01
624	329.089	-.361534E-03	.921281	2354	621.483	-.708641E-04	.899889E-01
630	329.984	-.376882E-03	.916386	2394	628.386	-.689011E-04	.817903E-01
636	330.891	-.391897E-03	.911195	2434	635.369	-.671549E-04	.746947E-01
642	331.808	-.406586E-03	.905737	2474	642.264	-.654534E-04	.661528E-01
648	332.736	-.420935E-03	.900051	2514	649.240	-.634416E-04	.587173E-01
654	333.672	-.434882E-03	.894178	2554	655.969	-.613201E-04	.545701E-01
660	334.615	-.448432E-03	.888171	2594	662.741	-.596525E-04	.487707E-01
674	336.804	-.477706E-03	.873808	2634	669.503	-.583070E-04	.421834E-01
690	339.323	-.503224E-03	.857020	2674	676.342	-.562226E-04	.369425E-01
706	341.053	-.521179E-03	.839819	2714	683.217	-.536504E-04	.323316E-01
722	344.357	-.533511E-03	.821889	2754	690.329	-.523949E-04	.278876E-01
738	346.854	-.543515E-03	.803242	2794	697.183	-.506783E-04	.211877E-01
754	349.332	-.549498E-03	.784470	2834	701.560	-.484892E-04	.140675E-01
770	351.870	-.547532E-03	.766230	2874	702.538	-.463257E-04	.984597E-02
786	354.484	-.538654E-03	.748591	2914	703.110	-.441840E-04	.894454E-02
802	357.150	-.528251E-03	.730927	2954	703.635	-.420837E-04	.554415E-02
818	359.872	-.518384E-03	.713273	2994	704.013	-.401194E-05	.209528E-02
834	362.686	-.508570E-03	.696196				
850	365.535	-.498567E-03	.680114				
866	368.266	-.488162E-03	.664965				
882	370.196	-.467850E-03	.650156				
898	373.232	-.455407E-03	.635118				
914	375.692	-.442861E-03	.620197				
930	378.174	-.429114E-03	.606062				
946	380.747	-.414814E-03	.592773				
962	383.362	-.400111E-03	.579892				
978	385.949	-.385536E-03	.567241				
994	388.496	-.372034E-03	.555139				
1010	391.029	-.360105E-03	.543420				
1026	393.595	-.349057E-03	.531553				
1042	396.210	-.338266E-03	.519648				
1058	398.868	-.327863E-03	.508375				
1074	401.556	-.318057E-03	.498077				
1090	404.819	-.308803E-03	.488634				
1106	406.819	-.299504E-03	.479387				
1122	409.496	-.290380E-03	.469763				
1138	412.265	-.281538E-03	.460804				
1154	415.144	-.273454E-03	.450805				
1170	418.105	-.266354E-03	.441944				
1186	421.016	-.260025E-03	.433349				
1202	423.828	-.253376E-03	.424928				
1218	426.550	-.247454E-03	.416375				
1234	429.181	-.240844E-03	.408142				
1250	431.811	-.234289E-03	.400372				
1266	434.483	-.227857E-03	.392844				
1282	437.148	-.221579E-03	.385272				

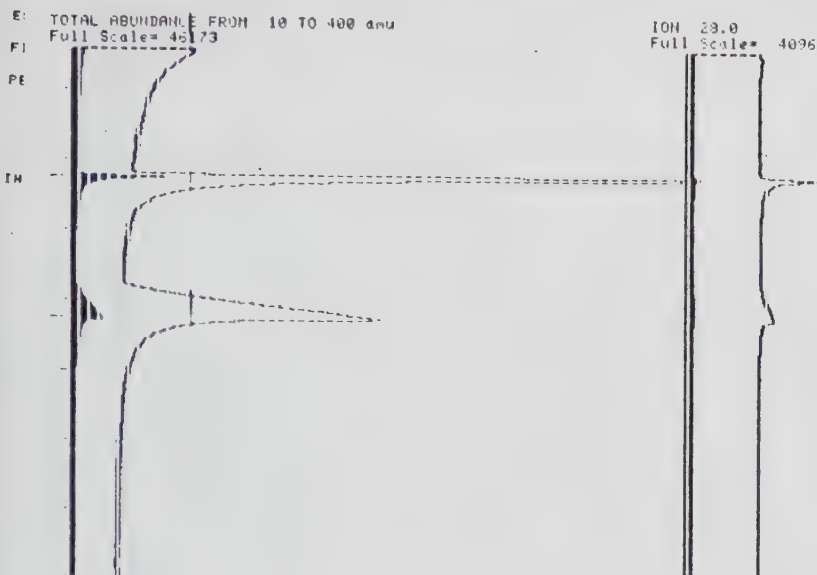
bei 300⁰K dem bei 720⁰K entsprach. Danach wurde ein Teilstrom des trockenen Heliums mit absolutem Alkohol gesättigt und über die Probe geleitet. Nach Erreichen der Gewichtskonstanz wurde wieder bis zur Gewichtskonstanz mit trockenem Helium gespült.

Aus Vorversuchen wurde festgestellt, daß das Desorptions-spektrum 2 nicht vollständig getrennte Peaks enthielt. Einen bei ca. 370⁰K und einen bei ca. 450⁰K. Wegen der Lage und Form konnte vermutet werden, daß der 1. Peak vom Wasser her-rührte. Die Desorptionsprodukte bis 400⁰K und der Rest wurden getrennt nacheinander in Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff am Ausgang des Proberaumes für eine gaschromatographische und massenspektrometrische (GC-MS) Analyse aufgefangen. Die Abb. 4.20 und Tabellen 4.8 und 4.9 zeigen die Ergebnisse der Desorption und der GC-MS-Analyse.

In der GC-MS-Analyse vom 1. Kondensat (s. Tabelle 4.8) ist neben Alkohol nicht nur Wasser, sondern auch bereits ein be-trächtlicher Anteil an Äthylen zu finden. Dagegen ist hier kein Äther enthalten.

Das 2. Kondensat (s. Tabelle 4.9) enthält wieder Wasser und Äthylen, jetzt aber auch Äther. Daß bereits bei dieser relativ niedrigen Temperatur von 400⁰K Äthylen entsteht, konnte also, wie vermutet, von dem geringen Anfangswassergehalt auf der Oberfläche kommen. Durch die fortschreitende Dehydratisierung wird der Wassergehalt auf der Oberfläche steigen und damit günstigere Bedingungen für die Ätherbildung schaffen, wie das normalerweise bei niedrigen Temperaturen der Fall wäre und wie es in der Literatur /72, 73/ zu finden ist.

OPERATOR



SPECTRA SAVED: Run # 1

Spectrum	Ret. Time	Total Abund.	Relative Abund.	Base Peak
1	2.24	41230	100.0%	30.95
2	4.24	13637	33.1%	18.00

Background Subtracted from Spectra 1 to 2

Spectra Plot Tab Program (Rev 2/7/79)

++ Spectrum # 1 ++ Sample # 1 Retention Time = 2.24 minutes
Scanned from 10 to 400 amu Number of Peaks Detected = 32
File type = linear

Base Peak = 30.95 Base Peak Abundance = 13728 Total Abundance = 39198



Lower Abundance Cutoff Level = 0.0%

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)
12.05	0.3	27.05	18.9	42.00	5.4
13.05	0.9	28.05	4.5	43.05	13.6
14.05	2.7	29.05	27.4	44.05	4.0
15.05	5.9	30.05	6.2	45.05	13.7
16.05	0.4	30.95	100.0	45.95	26.1
16.95	1.1	32.05	1.0	47.05	0.7
18.00	3.6	33.05	0.2	55.00	0.2
19.00	3.0	35.00	0.2	57.10	0.1
24.00	0.3	35.00	0.2	70.10	0.1
25.00	8.8	40.00	0.4	71.00	0.1
26.05	5.7	41.10	1.7		

++ Spectrum # 2 ++ Sample # 1 Retention Time = 4.24 minutes

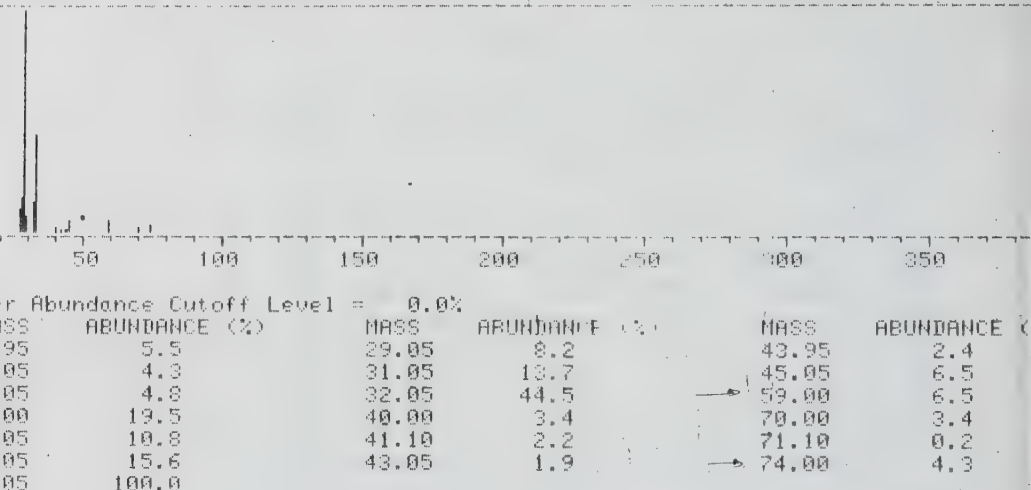
Scanned from 10 to 400 amu Number of Peaks Detected = 14

File type = linear

Base Peak = 18.00 Base Peak Abundance = 8033 Total Abundance = 11608

Tabelle 4.8 Erstes Kondensat

Spectrum # 18 ** Sample # 1 Retention Time = 1.36 minutes
 scanned from 10 to 400 amu Number of Peaks Detected = 19
 type = linear
 Peak = 28.0% Base Peak Abundance = 416 Total Abundance = 1072



Spectrum # 19 ** Sample # 1 Retention Time = 1.40 minutes
 scanned from 10 to 400 amu Number of Peaks Detected = 18
 type = linear
 Peak = 28.05 Base Peak Abundance = 276 Total Abundance = 645

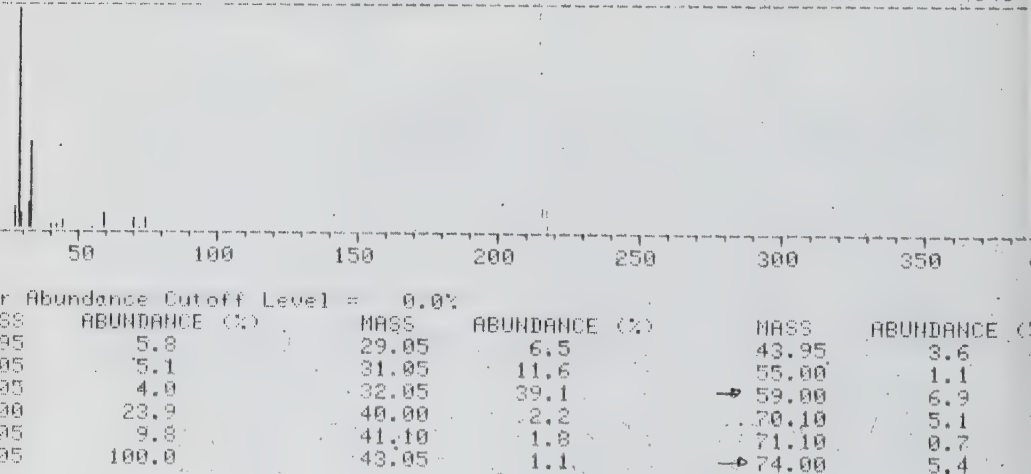
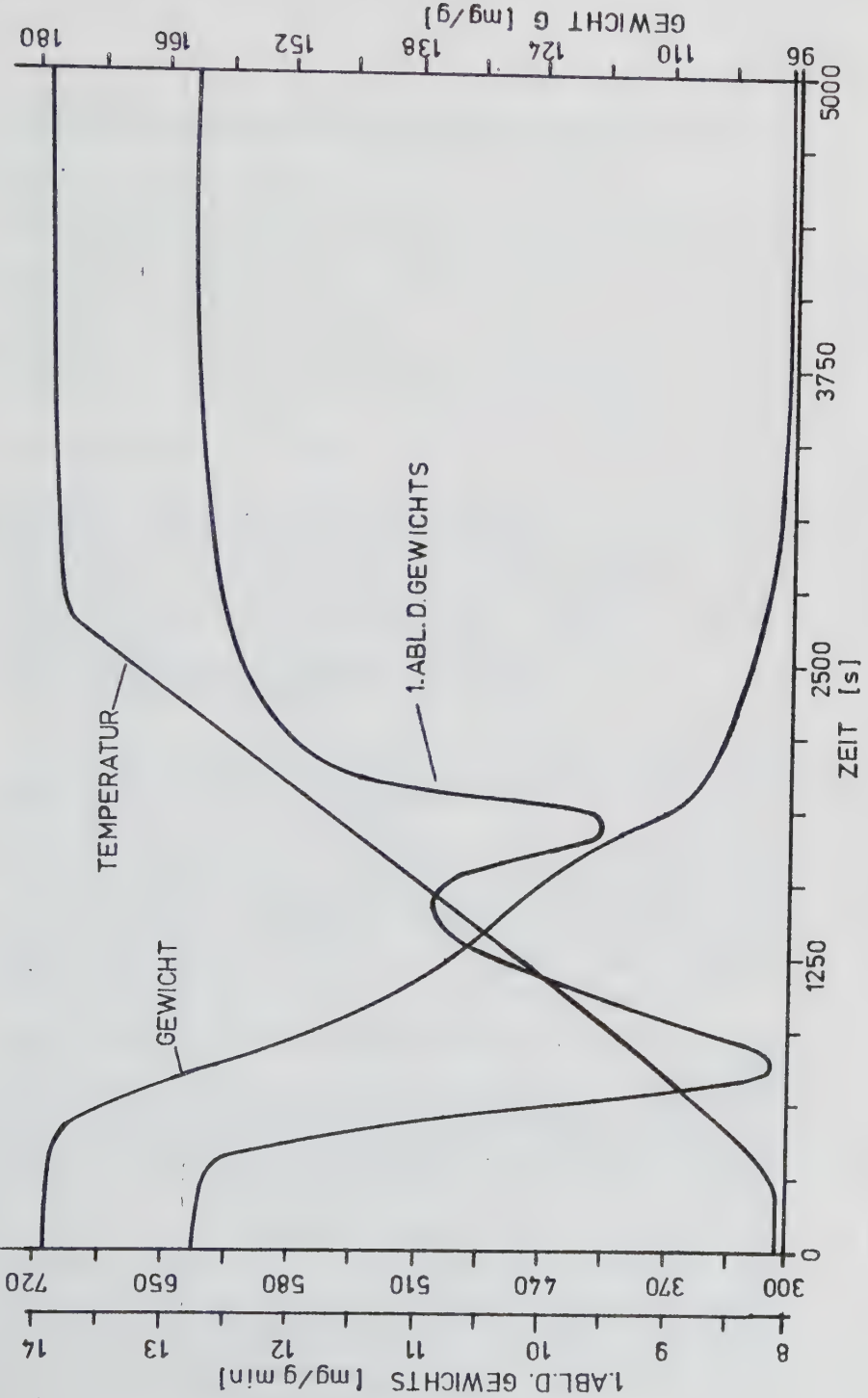


Tabelle 4.9 Zweites Kondensat

T °K



4.3 Das Katalysatorsystem Vanadium-Phosphoroxid/Luft/Butan

Auf qualitativer Ebene erlaubt die Anlage schnelle, einfache und reproduzierbare Bestimmungen mehrerer Katalysatoreigenschaften, wie Anzahl und Stärke der sauren und basischen Zentren, den Verlauf des Oxidations- und Reduktionsvorganges etc. Hier sollen am Beispiel des Systems Vanadium-Phosphoroxid/Luft/Butan (Probenbezeichnung V/P 30, im Haus hergestellt) /76/ einige Aussagen über das Verhalten bei Oxidations- und Reduktionsvorgängen gemacht werden.

Dabei wurde die Katalysatorprobe unter einem Luft-He-Strom bis 825°K mit 10°K/min aufgeheizt und auf dieser Temperatur 2 Stunden belassen (Oxidation). Anschließend wurde immer noch unter Luft-He-Strom auf 300°K abgekühlt. Unter reinem He-Strom wurde dann wieder auf 825°K aufgeheizt und 2 Stunden später auf 300°K abgekühlt. Nach Einstellung eines Butan-He-Stroms wurde der Prozeß wiederholt (Reduktion). Schließlich wurde analog zum ersten Schritt eine Reoxidation durchgeführt.

Das Verhalten des Gewichts und dessen Ableitung bei der Oxidation zeigt einige Besonderheiten (Abb. 4.21). Es nimmt zunächst in zwei Stufen um insgesamt $14,5 \text{ mg/g}$ ab. Erst ab 690°K steigt das Gewicht ebenfalls in zwei Stufen an. Die gesamte Zunahme war $30,95 \text{ mg/g}$. Die maximale Oxidationsgeschwindigkeit liegt bei 820°K . Obwohl damit (820°K) die Endtemperatur fast erreicht ist, nimmt das Gewicht noch um ca. 30 % zu. Sowohl beim Abkühlen als auch beim Wiederaufheizen in reiner He-Strömung blieb das zuvor erreichte Gewicht unverändert.

Die Reduktion mit Butan brachte eine gesamte Abnahme von $45,4 \text{ mg/g}$. Die maximale Reduktionsgeschwindigkeit lag bei 810°K und war deutlich größer als die Oxidationsgeschwindigkeit. Das neue erreichte Gewicht blieb wie vorher beim Abkühlen und Nachspülen in reiner He-Strömung praktisch konstant.

Durch die Reoxidation konnte der zuvor erreichte Oxidationszustand nicht wiederhergestellt werden. Die Gewichtszunahme betrug nur $9,9 \text{ mg/g}$. Die maximale Reoxidationsgeschwindigkeit lag bei 820°K und war viel kleiner als bei der ersten Oxidation.

Dieses Mal war im Gegensatz zur ersten Oxidation, während des Aufheizens keine Gewichtsabnahme festzustellen; es könnte also sein, daß die Gewichtsabnahme bei der ersten Oxidation nichts mit der Oxidation selbst zu tun hat, sondern mit der Befreiung der Oberfläche von Verunreinigungen. Die zuvor erwähnten zwei Stufen könnten vom Übergang der Gewichtsabnahme in eine -zunahme kommen.

Daß der ursprüngliche Oxidationszustand bei der Reoxidation nicht mehr erreicht wurde, könnte daran liegen, daß die eingestellte Endtemperatur von 825°K weit über der Kalzinierungstemperatur von 720°K lag.

Aus diesem Versuch kann man darüberhinaus schließen, daß die Oxidation erst oberhalb 660°K , die Reduktion oberhalb 620°K erfolgt und ihre Geschwindigkeit mit der Temperatur steigt. Außerdem ist eine Vorbehandlung zur Reinigung der Oberfläche vorzunehmen.

Bei Endtemperaturen oberhalb 670°K und maximal bis zur Kalzinierungstemperatur war die Reproduzierbarkeit der Oxidations- und Reduktionsstufen mit der Temperatur besser. Immer jedoch war die Oxidationsgeschwindigkeit viel kleiner als die Reduktionsgeschwindigkeit.

Eine Vorbehandlung durch Aufheizen in reinem He-Strom erbrachte beim frischen Katalysator tatsächlich immer einen Gewichtsverlust. Wurde diese Vorbehandlung durchgeführt, so war bereits bei der ersten Oxidation kein Gewichtsverlust mehr zu bemerken.

Die Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Oxidations- und Reduktionsstufen mit der Temperatur zwischen 670°K und leicht oberhalb Kalzinierungstemperatur konnte auch in einer Serie von isothermen Versuchen nachgewiesen werden (s. Tabelle 4.1.2-1).

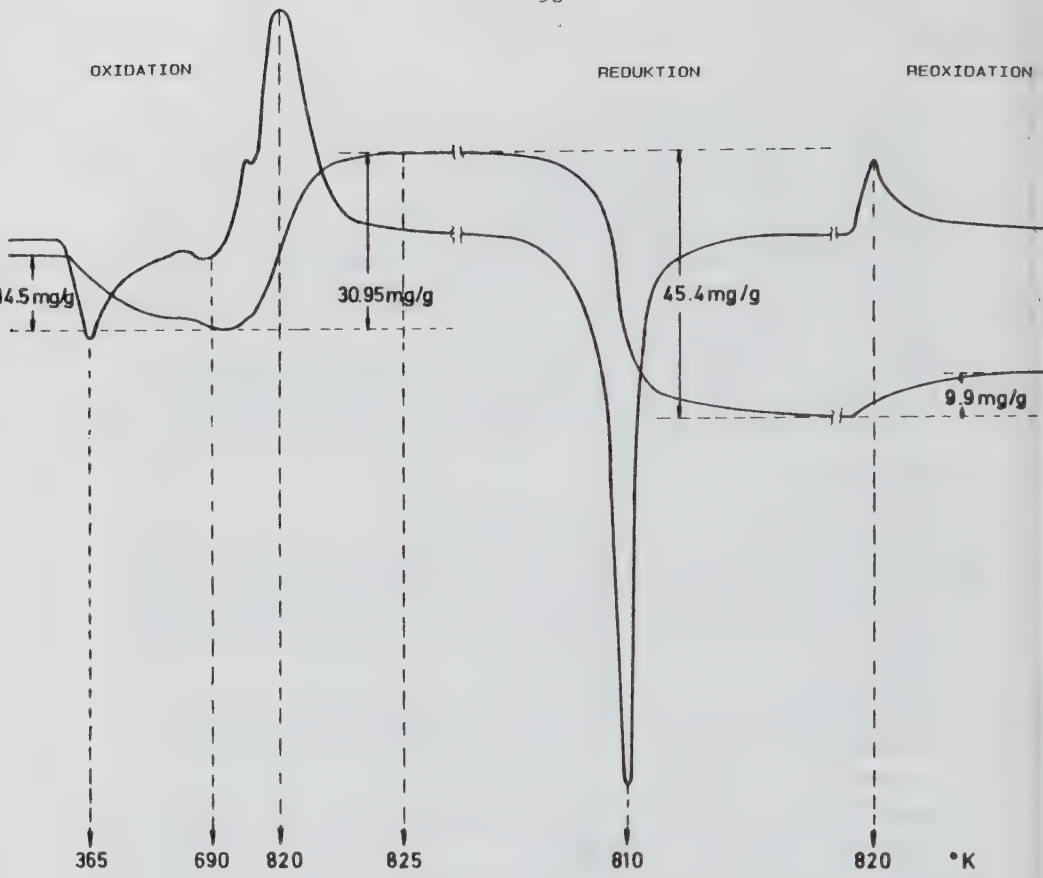


Abb. 4.21

Tabelle 4.1.2-1

Isotherme Luftoxidation und Butan-Reduktion des Vanadium-Phosphoroxid Katalysators V/P 30

T K	Oxidation		Reduktion		Reoxidation	
	Zeit h	Gewichts- zunahme mg/g	Zeit h	Gewichts- abnahme mg/g	Zeit h	Gewichts- zunahme mg/g
673	3.4	8.10	1.1	9.0	3.9	4.0
698	7	15.02	1.5	22.6	6	10.6
723	7	19.11	2	28.5	7	24.7
748	8	23.0	2	30.84	8	26.9

Mit der ersten Oxidation wird ein bestimmter Anfangszustand erreicht. Man kann die Reproduzierbarkeit dieses Zustandes beurteilen, indem man die Gewichtsabnahme bei der Reduktion und Gewichtszunahme bei der Reoxidation vergleicht.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Mit dieser Arbeit wurde erreicht, die Aussagekraft der im Haus vorhandenen Anlage für Thermodesorptionsuntersuchungen zu erweitern und für die quantitative Auswertung der Ergebnisse verfügbar zu haben. Die Anlage wurde dafür so automatisiert, daß der im Haus vorhandene Prozeßrechner sowohl die Anlagensteuerung, als auch die Erfassung und Abspeicherung der Meßdaten übernahm. Dadurch, daß die Meßdaten jetzt jederzeit für eine nachträgliche Auswertung zur Verfügung stehen, war es möglich, jede gewünschte Auswertung (analytische und numerische) durchzuführen.

Obwohl hier die analytischen Verfahren ohne Erfolg blieben, sollte man einer numerischen Auswertung immer eine analytische Analyse vorschalten, da man auf diese Weise zumindest den Wertebereich einiger Parameter einengen kann.

Trotz der unbestreitbaren Vorteile, die die numerische Auswertung mit sich bringt, war klar zu erkennen, daß ohne zusätzliche Information aus anderen Untersuchungsmethoden (z.B. Spektroskopie), die Entscheidung für ein bestimmtes Modell zur Beschreibung der Desorptionskinetik nicht eindeutig möglich ist.

Im Abschnitt 3.1 wurde der Desorptionsverlauf unter Berücksichtigung der Anlagencharakteristik modelliert. Eine für die Praxis wesentliche Forderung die sich daraus ergab, war u.a. die nach möglichst einschichtigen Proben, denn obwohl Diffusionsvorgänge gravimetrisch nicht erfaßbar sind, können bei höheren Schüttungen sehr starke Readsorption und nicht mehr vernachlässigbare Temperaturgradienten auftreten, was sich in einer übermäßigen Verschiebung und Verbreiterung der Desorptionsspektren auswirkt.

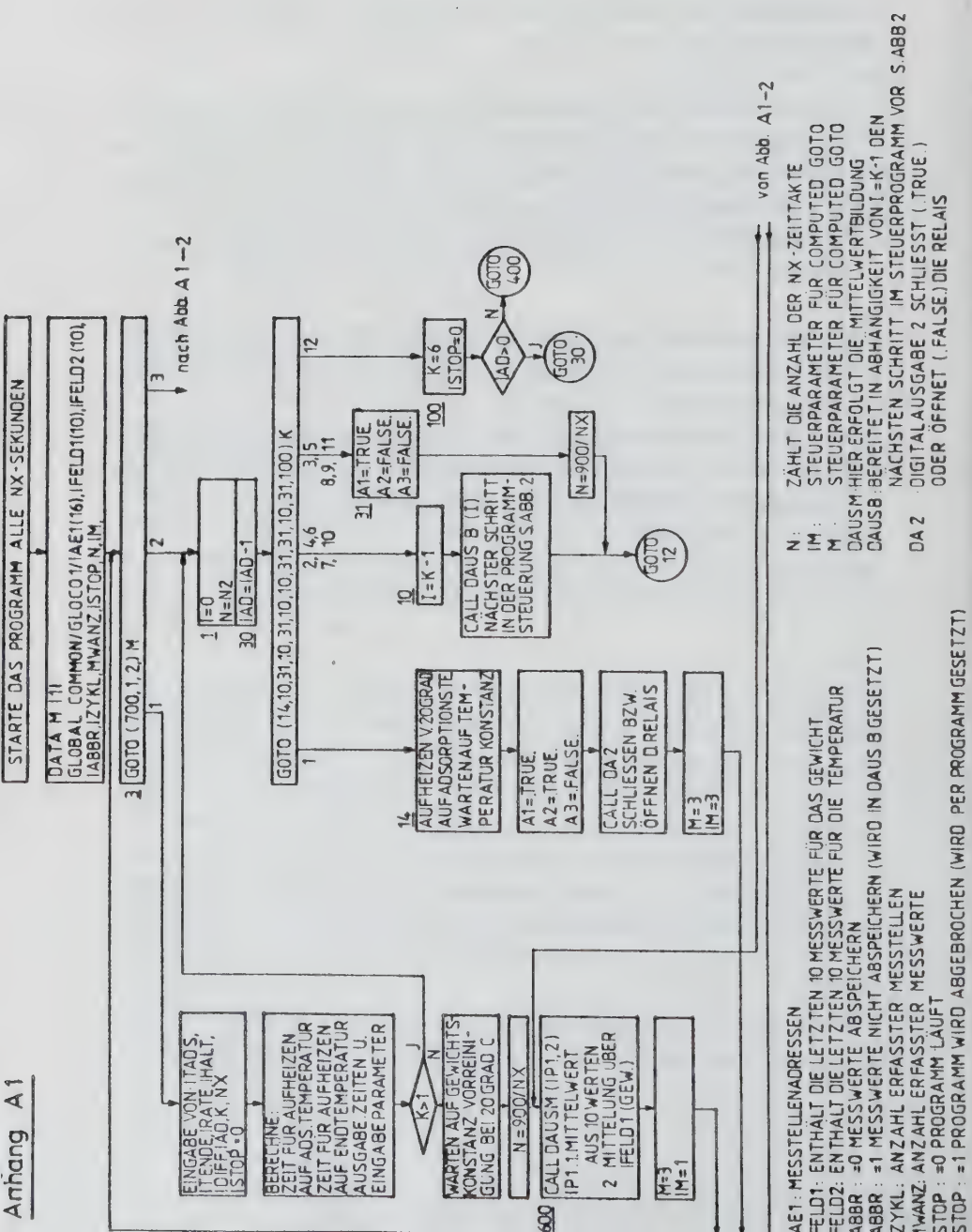
Durch Einstellung einer geeigneten Atmosphäre (sehr niedriger Wasser-Partialdruck) konnte erreicht werden, daß aus Alkohol

auf Silika-Alumina bereits bei niedrigen Temperaturen in merklichen Mengen Ethylen entstand, wohingegen nach der Literatur die Reaktion nur bei deutlich höherer Temperatur abläuft.

Aussagen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten und die optimale Reaktionstemperatur, ist für einige Systeme mit der Anlage problemlos und schnell möglich, wie am Beispiel des Systems Vanadium-Oxid/Luft/Butan gezeigt wurde.

Daraus erkennt man, daß die Anlage auch für qualitative Untersuchungen für katalytische Systeme sehr gut geeignet ist.

Von der ON-LINE-Kopplung der Anlage mit einem GC-MS-System ist viel zu profitieren, wenn man im Bereich der heterogenen Katalyse quantitative Ergebnisse erhalten soll.



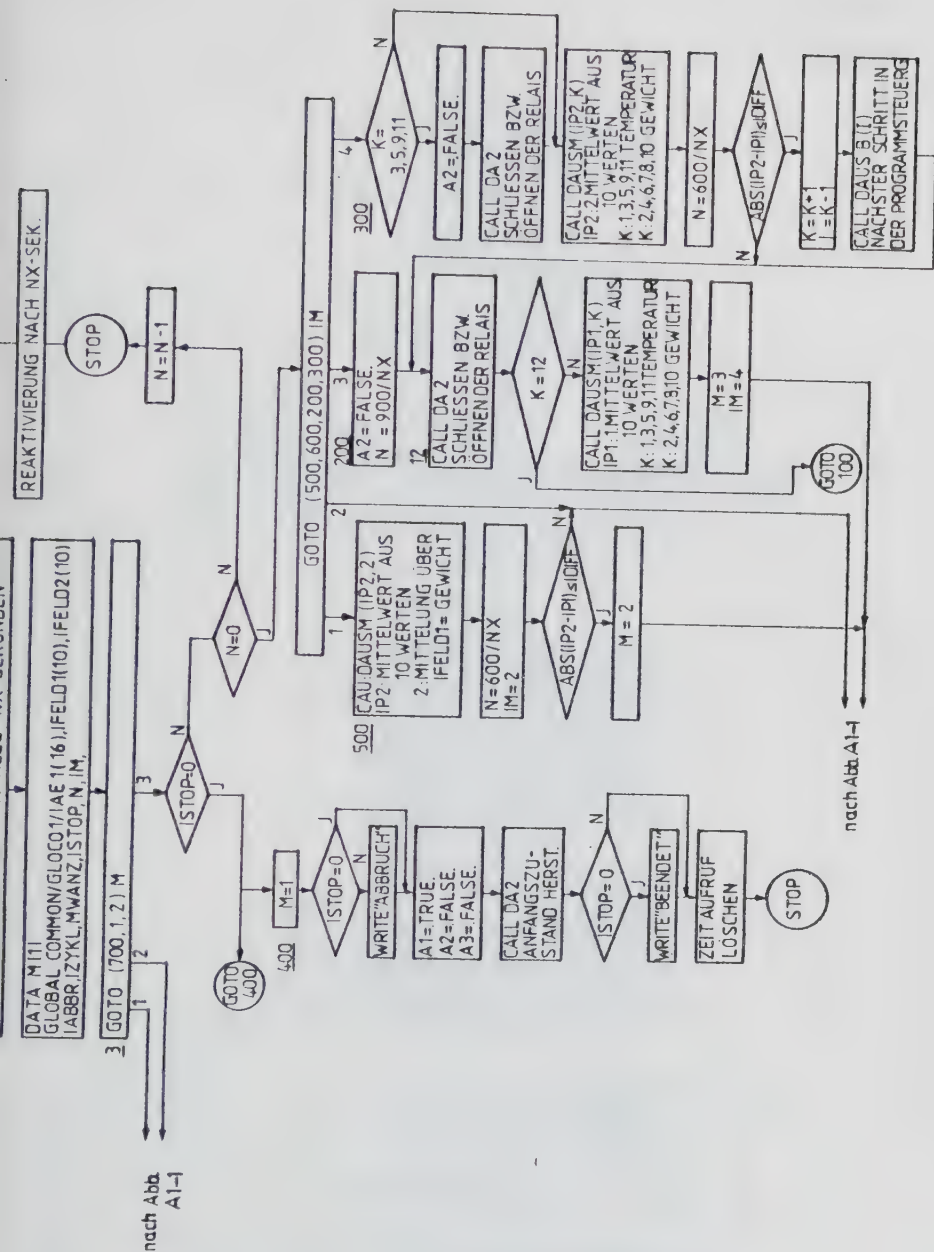


Abb. A1-2

Anhang A2

Programmsystem TPD

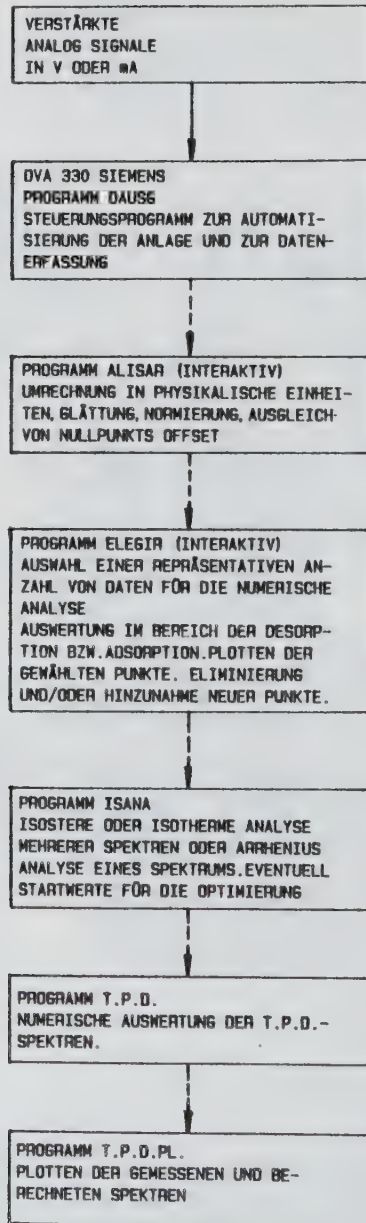


Abb. A2-1

Allgemeine Vorgehensweise bei der Erfassung, Verarbeitung und Auswertung der Desorptionsspektren

STARTE
PROGRAMM ALISAR

CALL LEER
VORBESETZEN UND EIN-
LESEN VON STEUER-UND
UMRECHNUNGSPARAMETERN

CALL FIRE (IKO)
EINLESEN DER ORIGINAL
VERSUCHSDATEN VOM FILE

1 IKO = 3
2

CALL GEGENT
CALL TCALCU
TEMPERATUR: ELIMI-
NIEREN DER GEGEN-
SPANNUNG UMRECH-
NEN IN GRD K.

CALL GEGEN
CALL DCALCU
1. ABLEITUNG DES GE-
WICHTS: ELIMINIEREN
DER GEGENSPANNUNG
UMRECHNEN: MG/G MIN

CALL GEGEN
CALL GCALCU
GEWICHT: ELIMINIE-
REN DER GEGENSPAN-
NUNG. UMRECHNEN
IN MG/G

ABSPEICHERN DER UMG-
RECHNETEN DATEN

CALL FIRE (IKON)
GLÄTTEN DER DATEN NACH
WAHL. (ES KANN JEDE GLÄTT-
ROUTINE MEHRFACH VERWENDET
WERDEN) STEUERPARAMETER IKON.
IKON = 1: TEMPERATUR
IKON = 2: 1. ABLEITUNG DES GEW.
IKON = 3: GEWICHT
IKON = 4: 1. ABLEITUNG DER TEMP.

ISTEU =

PLOTTEN DER UNGEGLÄTTETEN DATEN

1

ALIS01 GLÄTTUNG MIT LANGSAMEM
KONTURVERFOLGUNGSVERFAHREN

2

ALIS02 GLÄTTUNG MIT SCHNELLEM
KONTURVERFOLGUNGSVERFAHREN

3

ALIS03 GLÄTTUNG DURCH ARITHME-
TRISCHE MITTELUNG ÜBER NX WERTE

4

ALIS04 GLÄTTUNG MITTELS REKUR-
SIVEN TIEFPASSFILTER 1. ORDNUNG

5 6 0
B

C

D

E

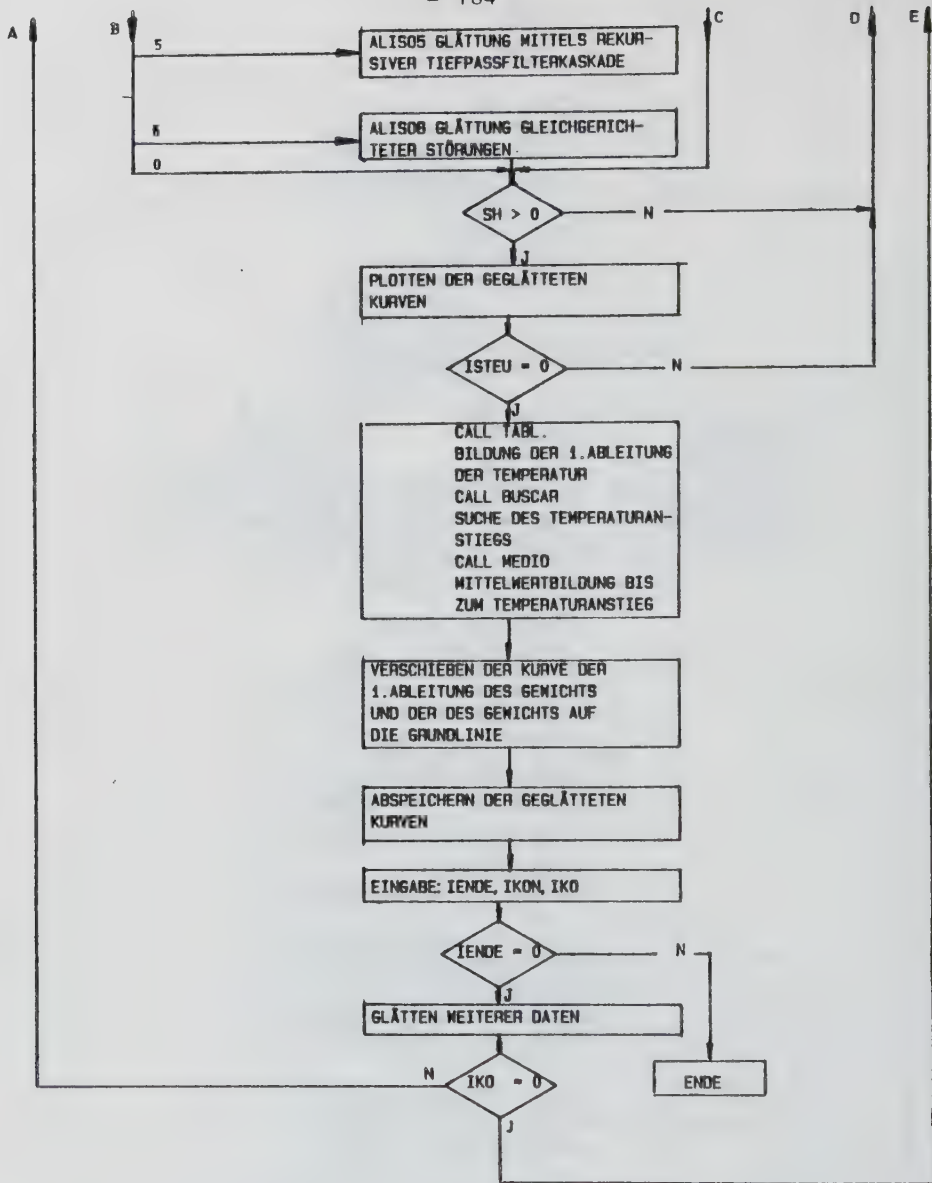


Abb. A2-2 Programm Alisar zum Aufbereiten der Daten

STARTE PROGRAMM ISANA
PROGRAMM ZUR ERSTELLUNG VON ARRHENIUS-AUFTRAGUNGEN
UND ZUR ISOSTEREN UND ISOTHERMEN ANALYSE

12 EINGABE DER DATEN UND STEUERPARAMETER

EINGABE DER K- THETA BEREICHE (MAXIMAL 26) INNER-
HALB WELCHER MAXIMAL JE 6 THETA-WERTE UND DIE JE-
WEILS DAZU GEHÖRENDEN WERTE FÜR DIE TEMPERATUR
UND DIE 1.ABLEITUNG DES GEWICHTS GESUCHT WERDEN

GIB NEUE END-
GRENZEN FÜR
THETA, THETA (K)
ZU KLEIN

SCHLEIFE BIS 200 J = 1, MV
DECODIEREN DES FILENAMENS, EINLESEN DER ANZAHL DER
MESSPUNKTE UND DER VERSUCHSDATEN FÜR THETA IN DAS
HILFSFELD A, (NE)-ANZAHL DER MESSPUNKTE
J ZÄHLT DIE VERSUCHE,
JJ " " THETA BEREICHE,
JJJ " " PRO BEREICH GEFUNDENEN THETA
IN NJ(J, JJ) STEHT DIE ANZAHL DER PRO VERSUCH UND
PRO THETA-BEREICH GEFUNDENEN WERTE
IN KJ(J, JJ, JJJ) STEHEN DIE INDICES DER GEFUNDENEN
WERTE
BEARBEITEN DES J-TEN VERSUCHS

N
TH(K) > A(NE)

GIB NEUE AN-
FANGSGRENZEN
FÜR THETA,
THETA (1) ZU
GROSS

N
TH(1) < A(1)

NA = 1, JJ = 0, IJ = 1, KH = K/2

DO 100 I = 1, KH
JJJ = 1
JJ = JJ + 1

DO 80 II = NA, NE

JJ = JJ - 1
GIB NEUE GREN-
ZEN, KEIN THETA-
WERT IN DIESEM
BEREICH

80 CONTINUE

J
JJJ = 1 UND
A(II) < TH(IJ+1)

N
A(II) .LE. TH(IJ)
UND A(II) .GE. TH(IJ+1)

A

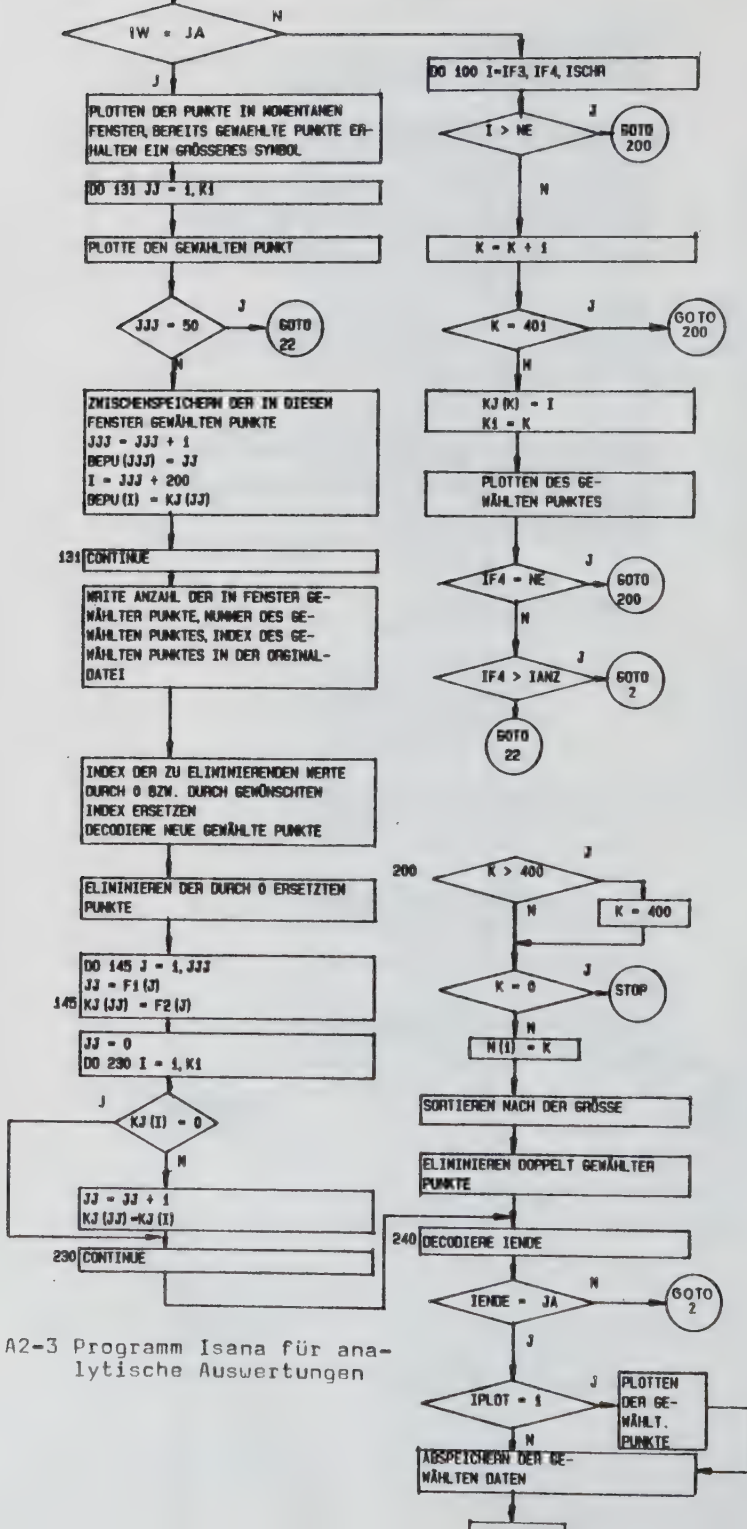


Abb. A2-3 Programm Isana für ana-
lytische Auswertungen

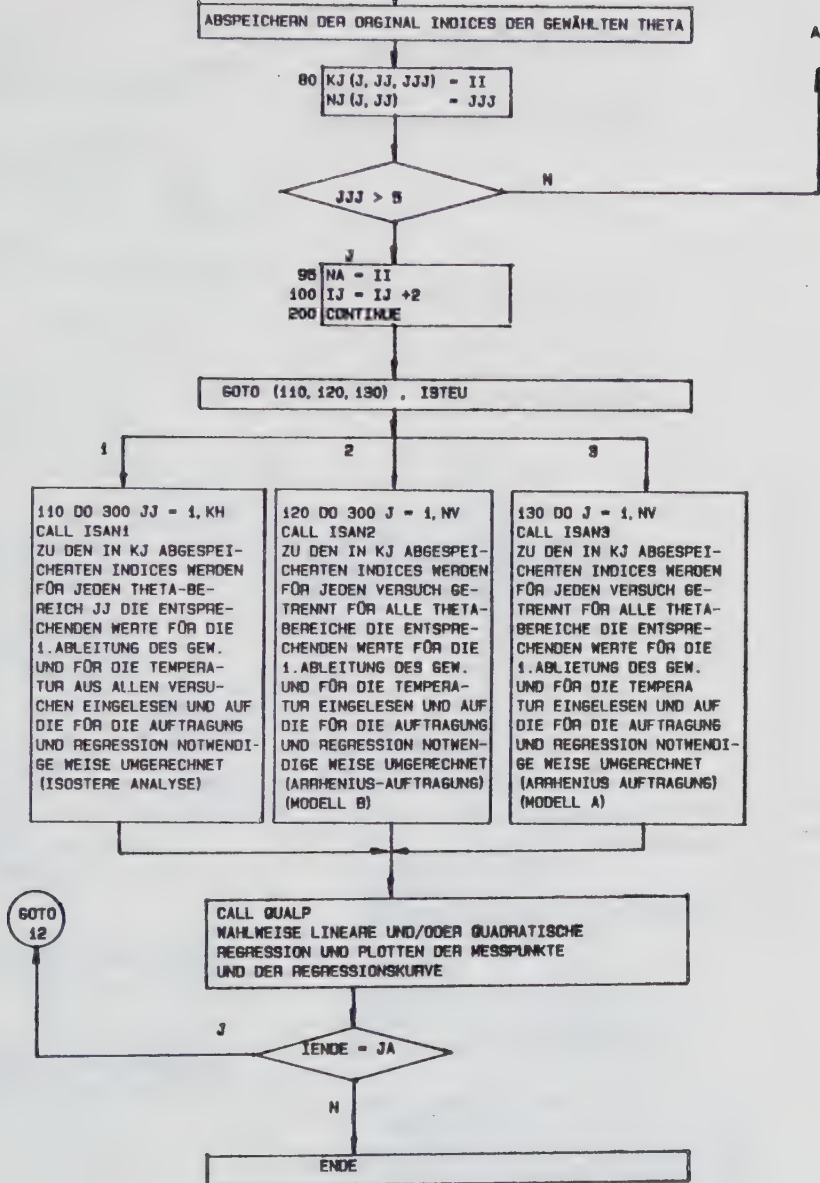
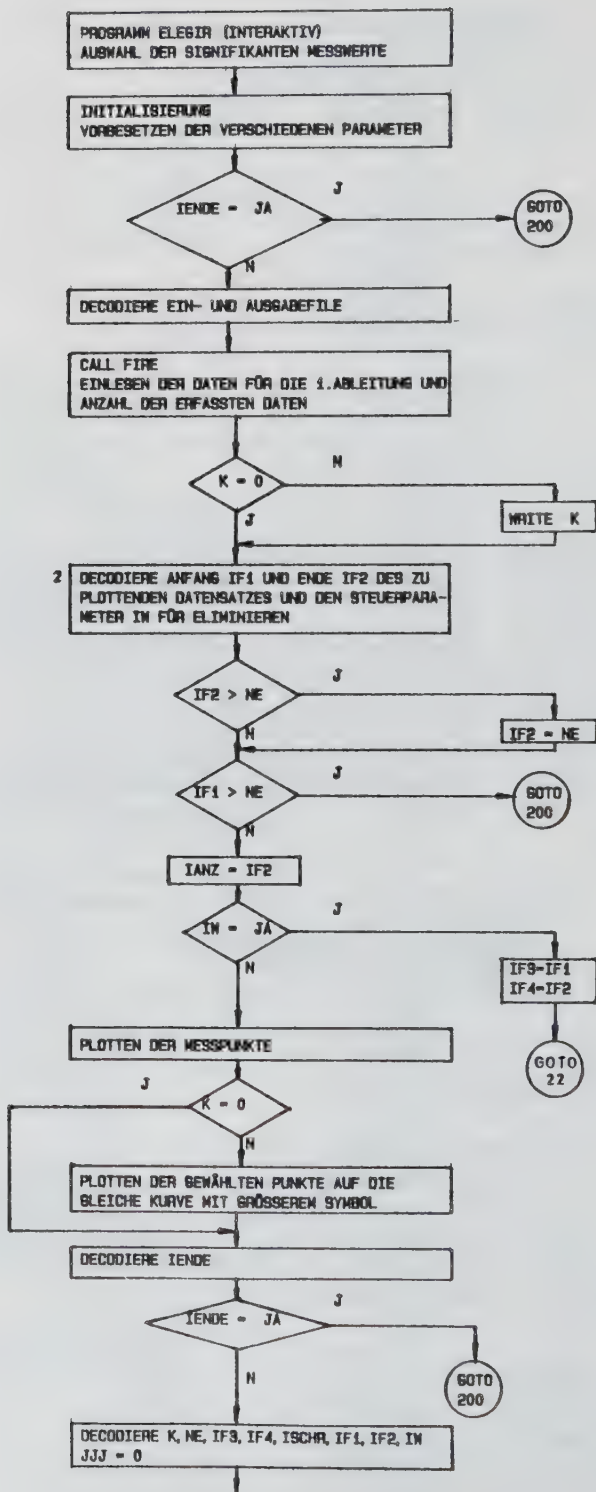


Abb. A2-4 Programm Elegir zur Datenreduktion



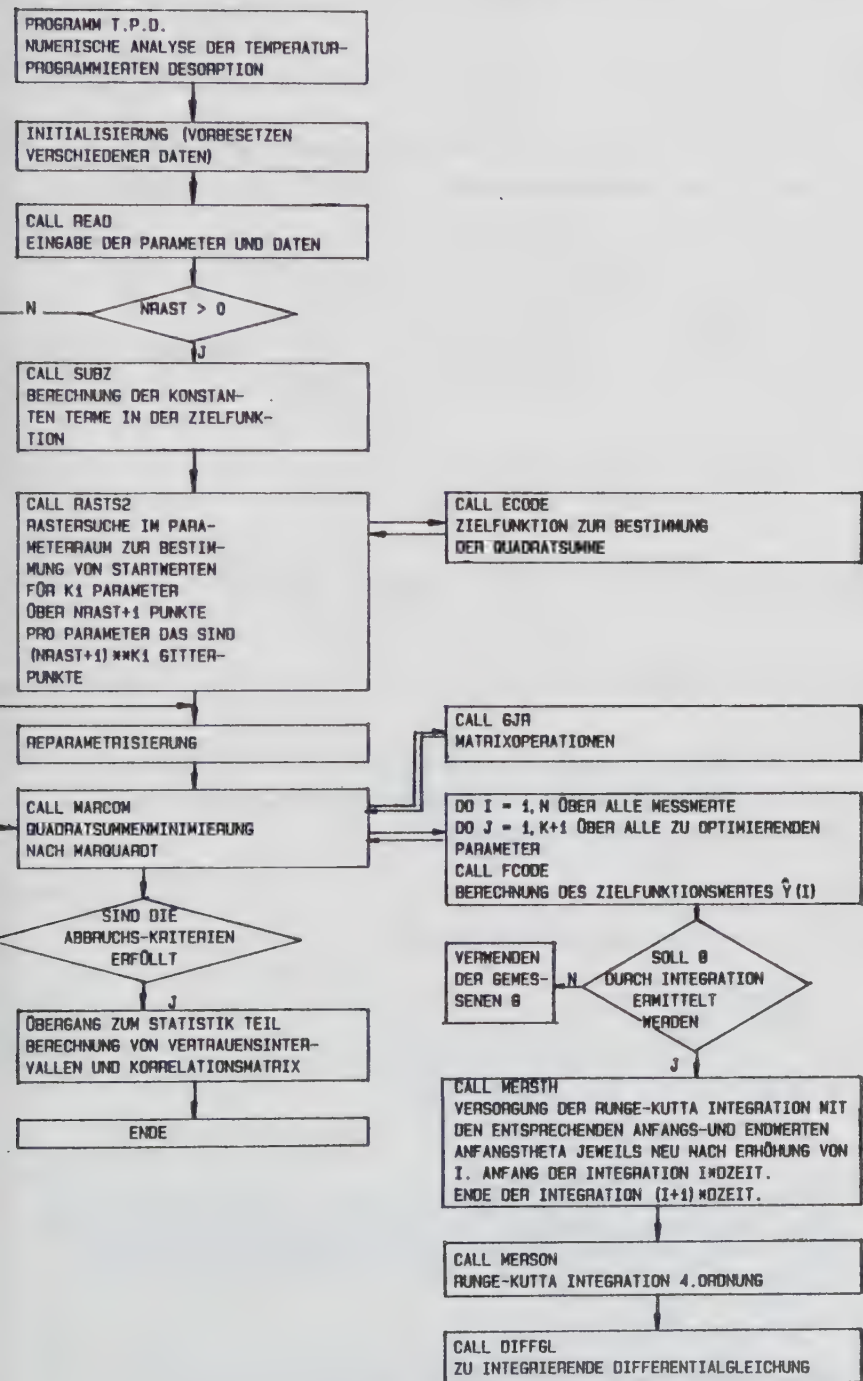
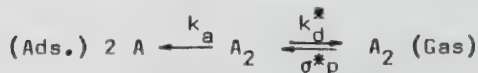


Abb. A2-5 Programm TPD zur numerischen Auswertung der Spektren

Anhang 3

Precursor-Modell für die dissoziative Chemisorption mit physisorbiertem Precursorzustand ¹⁾



$$\frac{dn^*}{dt} = - n_m^* n_m k_a \theta^* (1-\theta)^2 - n_m^* k_d^* \theta^* + \frac{p}{\sqrt{2\pi m K T}} \sigma^* (1-\theta^*) \quad (A3-1)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_m \frac{d\theta}{dt} = n_m n_m^* k_a (1-\theta)^2 \theta^* \quad (A3-2)$$

$$\frac{d\theta^*}{dt} = - n_m k_a \theta^* (1-\theta)^2 - k_d^* \theta^* + \frac{p}{\sqrt{2\pi m K T}} \frac{\sigma^*}{n_m^*} (1-\theta^*) \quad (A3-3)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = n_m^* k_a (1-\theta)^2 \theta^* \quad (A3-4)$$

Mit der Annahme, daß der physisorbierte Precursorzustand praktisch sofort erreicht wird, kann man das Modell hier quasi-stationär weiter entwickeln:

$$\frac{d\theta^*}{dt} = 0 \quad (A3-5)$$

damit ergibt sich aus Gleichung A3-3

$$\theta^* = \frac{\frac{p}{\sqrt{2\pi m K T}} \frac{\sigma^*}{n_m^*}}{n_m k_a (1-\theta)^2 + k_d^* + \frac{p}{\sqrt{2\pi m K T}} \frac{\sigma^*}{n_m^*}} \quad (A3-6)$$

1) Da man ja gravimetrisch nicht zwischen physisorbiertem Zustand und chemisorbiertem Zustand unterscheiden kann, muß man berücksichtigen, daß die gesamte adsorbierte Menge $N = n + n^*$ ist und $N_{\text{m}} = n_m \theta + n_m^* \theta^*$ somit ergibt sich

$$\theta = \frac{N_{\text{m}} - n_m^* \theta^*}{n_m}$$

Unter der Annahme der Quasistationarität ist es klar, daß die gemessene Gewichtsänderung gleich $d\theta/dt$ ist.

und mit Gleichung A3-4 und durch Einsetzen der Arrheniusform anstelle der Geschwindigkeitskonstanten erhält man:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{k_a \left(\frac{p}{\sqrt{2\pi mKT}} \right) \sigma^* (1-\theta)^2 e^{-E_a/RT}}{k_d^* e^{-E_d^*/RT} + n_m k_a (1-\theta)^2 e^{-E_a/RT} + \left(\frac{p}{\sqrt{2\pi mKT}} \right) \frac{\sigma^*}{n_m}} \quad (A3-7)$$

Symbolverzeichnis

A	vom Spülgas überstrichene Oberfläche der Katalysatorprobe cm^3
$A'=\alpha\rho A_1$	gesamte Adsorptionsoberfläche cm^2
a'	äußere Oberfläche der Körner pro Volumeneinheit Schüttung cm^2/cm^3
c	Gasphasekonzentration der Adsorptivmoleküle $\text{Moleküle}/\text{cm}^3$
c_s	Konzentration an der äußeren Oberfläche der Körner (d.h. in der Schüttung) $\text{Moleküle}/\text{cm}^3$
c_p	Konzentration im Inneren der Körner $\text{Moleküle}/\text{cm}^3$
c_f	Konzentration im Strömungskern $\text{Moleküle}/\text{cm}^3$
c_{f0}	Konzentration im Strömungskern z.Zt. $t = 0$ $\text{Moleküle}/\text{cm}^3$
D	Diffusionskoeffizient cm^2/Sek
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
E	Aktivierungsenergie kJ/mol
E_d	Aktivierungsenergie der Desorption kJ/mol
E_a	Aktivierungsenergie der Adsorption kJ/mol
F	$(RT/2\pi M)^{1/2}$
$F^\ddagger$	Partitionsfunktion der aktivierten Komplexe

F_a	Partitionsfunktion des adsorbierten Zustandes
k	Geschwindigkeitskonstante
K_a	Präexponentieller Faktor der Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten
K_d	Präexponentieller Faktor der Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten
L	Schütthöhe $0 < L \leq \infty$ cm
M	Molmasse des Adsorpters g/mol
m	Masse eines Moleküls des Adsorptivs g/Moleküle
n_m	maximale Anzahl der chemisorbierten Moleküle/cm ²
n_m^*	maximale Anzahl der physisorbierten Moleküle/cm ²
n	Anzahl der zur Zeit t adsorbierten Moleküle/cm ²
n_0	Anzahl der zur Zeit $t = 0$ adsorbierten Moleküle/cm ²
Q	vorheizströmender Trägergasdurchsatz cm ³ /Sek
q	Adsorptionswärme
r_a	Adsorptionssatz Moleküle/cm ² Sek
r_d	Desorptionsrate Moleküle/cm ² Sek
R	Gaskonstante 8.31441 J K ⁻¹ mol ⁻¹
R	Kornradius $0 < x \leq R$

r_{ij}	Umwandlungsrate des Adsorptionszustandes i in den Adsorptionszustand j Moleküle/cm ² Sek
S	Haftkoeffizient
S_i	Haftkoeffizient des Adsorptionszustandes i
S_0	Anfangshaftkoeffizient (bei $t = 0$)
T	Temperatur K
V	Volumen der Meßzelle cm ³
W	Paarwechselwirkungsenergie 0: repulsiv 0: attraktiv
Z	Anzahl nächster Nachbarplätze
α	Adsorptionsfläche pro Gramm Katalysator cm ² /g
ϵ_p	Kornporosität cm ³ /cm ³
ϵ_s	Schüttporosität cm ³ /cm ³
ρ_p	Korndichte g/cm ³
ρ_s	Schüttdichte g/cm ³
$\theta = n/n_m$	Belegungsgrad für die Chemisorption
$\theta^* = n^*/n_m^*$	Belegungsgrad für die Physisorption und für den Presursorzustand
θ_{DD}	relative Anzahl nächster Nachbarpaare
Θ	gesamter Belegungsgrad

β	Aufheizrate $K s^{-1}$
κ	Transmissionskoeffizient
σ^*	Kondensationskoeffizient bei physisorption und Precursorzustand

Literaturverzeichnis

- / 1/ R.J. Cvetanovic und Y. Amenomiya
Advanc. Catal. 17 (1967) 103
- / 2/ D.A. King
Surface Sci. 47 (1975) 384
- / 3/ John L. Falconer und R.J. Madix
J. of Catal. 48 (1977) 262
- / 4/ R.J. Cvetanovic und Y. Amenomiya
Catal. Rev. 6 (1972) 21
- / 5/ V.R. Choudhary
J. Chromatogr. 157 (1978) 391-5
" 192 (1980) 420-4
" 259 (1983) 283-90
Proc. Natl. Symp. Catal. 4th 1978 (Publ. 1980) 103-119
Appl. Catal. (angenommen)
- / 6/ R.G. Donnelly, M. Modell, R.F. Baddour
J. of Catal. 52 (1978) 239
- / 7/ C. Pisani, G. Rabino, F. Rica
Surface Sci. 41 (1974) 277
- / 8/ J.J.F. Scholten, P. Zweitering, J.A. Konwalinka,
J.H. Boer
Trans. Faraday Soc. 55 (1959) 2166
- / 9/ D.P. Temofejew
Adsorptionskinetik, VEB Deutscher Verlag für Grund-
stoffindustrie, Leipzig 1967
- /10/ J.R. Gorte
J. of Catal. 75 (1982) 164
- /11/ R.K. Herz, J.B. Kiela und S.P. Marin
J. of Catal. 73 (1982) 66
- /12/ A.W. Czanderna, S.C. Chen und J.R. Biegen
J. of Catal. 33 (1974) 163
- /13/ Chan et al.
App. Surf. Sci. 49 (1975) 393
- /14/ A. Clark
The Theory of Adsorption and Catalysis, Academic Pres,
New York (1970)
- /15/ P.M. Gundry und F.C. Tompkins
Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 1609 und 53 (1957) 218
- /16/ Steinbrüchel
Surface Sci. Lett. 81 (1979) 1645
Appl. Phys. 19 (1979) 413
- /17/ R. Gorte und L.D. Schmidt
Surface Sci. 76 (1978) 559
- /18/ P.A. Readhead
Vacuum 12 (1962) 203

- /19/ S.Glasstone, K.J. Saidler und H. Eyring
The Theory of Rate Processes, Mc Graw-Hill N.Y. (1941)
- /20/ L.A. Petermann
Adsorption-Desorption Phenomena
Academic Press New York (1972)
- /21/ Hayward und Trapnell
Chemisorption, London Butterworths 1964
- /22/ D.A.King
Surface Sci. 64 (1977) 43
- /23/ G. Ehrlich
J. Appl. Phys. 39 (1961) 4
- /24/ J.A. Becker
Structure and Properties of Solid Surface
(Univ. of Chicago Press 1952) 459
- /25/ D. Edwards Jr.
Surface Sci 49 (1975) 393 und 69 (1977) 30
- /26/ A. Mörtel
Dissertation Erlangen 1980
- /27/ R. McLash und C. Kemball
Chem. Commun. 802 (1969)
- /28/ J. Galuszka, J.R. Chang und Y. Aménomiya
J. of Catal. 68 (1981) 172
- /29/ J.G. McCarty und H. Wise
Chem. phys. Lett. 61 (1979) 232
- /30/ J.P. Contour und G. Pannetier
Bull. soc. chim. Fr. 8 (1969) 2658
- /31/ J.P. Contour und G. Pannetier
J. of Catal. 24 (1972) 434
- /32/ R.D. Gonzales und H. Miura
J. of Catal. 77 (1982) 338
- /33/ K.Klostermann und H. Hobert
J. of Catal. 63 (1980) 355
- /34/ T.M. Apple, P. Gazardo und C. Dybowski
J. of Catal. 68 (1981) 103
- /35/ P. Gazardo, E.F. Gleason, J.R. Katzer und A.W. Slight
Studies in Surface Science and Catalysis, New Horizons
in Catalysis (7th International Congress von Catalysis
Tokio, June 1980) 1462
- /36/ H.F.Leftin und M.C. Hobson
Advances Catal. related Subjects 14 (1963) 115
- /37/ H.F. Leftin
J.physic. Chem. 64 (1960) 1714
- /38/ D. Beckert
Physics Letters 25 a (1967) 502
- /39/ R. Haul und B. Boddenberg
3. Symp. des 4. Internationalen Katalysekongr.
Novosibirsk 1968

- /40/ A.A. Andreev und P.W. Selwood
J. of Catal. 8 (1967) 375
- /41/ A.A. Andreev und P.W. Selwood
J. of Catal. 11 (1968) 261
- /42/ J.G. Aston
The Solid-Gas Interface, Marcell Dekker, N.Y. 1967
Bd. II 895
- /43/ J. Behm, K. Christmann und G. Ertl
Solid State Comm. 25 (1978) 763
- /44/ K. Christmann, R.J. Behm, G. Ertl, M.A. van Hove und
W.H. Weinberg
J. Chem. Phys. 70 (1979) 4168
- /45/ J. Anderson und P.J. Estrupp
J. Chem. Phys. 46 (1967) 563
- /46/ C.C. Chang
J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 354
- /47/ D.L. Adams und L.H. Germer
Surface Sci., 32 (1972) 205
- /48/ S. Ceckiwicz und M. Kozik
Surface Sci. 110 (1981) 491
- /49/ U. Hoffmann und H. Hofmann
Einführung in die Optimierung, Verlag Chemie GmbH (1970)
- /50/ Institut für Techn. Chemie I, Uni Erlangen-Nbg.,
Dechema-Seminar (1980)
- /51/ P.C. Aben, H. von der Eijk und J. Oelderik,
Proc. 5th Int. Cong. Catal. 1 (1973) 717
- /52/ P.G. Menon und G.F. Froment
Appl. Catal. 1 (1981) 31
- /53/ H. Seewald, Dissertation, Aachen (1974)
- /54/ Y. Amenomiya
Chemtech. 2 (1976) 128
- /55/ D.O. Hayward, N. Taylor und F.C. Tompkins
Disc. Faraday Soc. 41 (1966) 75
- /56/ J.L. Falconer und J.A. Schwarz
Catal. Rev. Sci. Eng. 25 (1983) 141
- /57/ R.G. Jones und D.L. Perry
Surface Sci. 82 (1979) 540
- /58/ D.L. Adams
Surface Sci. 42 (1974) 12
- /59/ C.G. Goymuir und D.A. King
J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1, 69 (1973) 737 und 749
- /60/ D.D. Eley
J. Phys. Chem. 55 (1951) 1017

- /61/ T.L.Hill
J.Chem. Phys. 17 (1949) 762
- /62/ G. Halsey und H.S. Taylor
J. Chem. Phys. 15 (1947) 624
- /63/ E. Cremer
Öst. Chem. Ztg. 49 (1948) 1
- /64/ R. Sips
J. Chem. Phys. 16 (1949) 490
- /65/ R.H. Fowler und E.A. Guggenheim
Statistical Thermodynamics, the University Pres.
Cambridge 1960
- /66/ K. Christmann, O. Schober, G. Ertl und M. Neumann
J. Chem.Phys. 60 (1974) 4528
- /67/ J.A. Konvalinka, J.J.F. Scholten und J.C. Rasser
J. of Catal. 48 (1977) 365
- /68/ R.G. Davies
Chem. and Ind. 71 (1952) 160
- /69/ J.J. Fripiat, A. Leonhard und J.B. Uytterhoeven
J. of Phys. Chem. 69 (1965) 3274
- /70/ Ralph G. Pearson
Science 151 (1966) 172
- /71/ A. Leonhard, S. Suzuki, J.J. Fripiat und C. de Kimpe
J. of Phys. Chem. 68 (1964) 2608
- /72/ H. Knözinger, R. Köhne
J. of Catal. 3 (1964) 559
ibid.
J. of Catal. 5 (1966) 264
H. Knözinger, E. Ress
Z.f.Phys. Chem. 54 (1967) 136
H. Knözinger
Z.f.Phys. Chem. 48 (1966) 151
H. Knözinger, H. Bühl und K. Kochlöfl
J. of Catal. 24 (1972) 57-68
H. Knözinger, K. Kochlöfl, W. Meye
J. of Catal. 28 (1973) 69
- /73/ F.F. Roca, L. De Mourgues und Y. Trambouze
J. of Catal. 14 (1969) 107
- /74/ W. Böck
Dissertation, Erlangen 1984
- /75/ L. Röttenbacher
Diplomarbeit, Erlangen 1982
- /76/ P. Schneider
Disertation, Erlangen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Professor Dr. H. Hofmann mit der finanziellen Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD) ausgeführt.

Für die vielseitige Unterstützung und fachliche Betreuung danke ich Herrn Professor Dr. H. Hofmann sehr herzlich.

Herrn Dipl.-Ing. H. Gerhard gilt mein besonderer Dank für seine wertvolle Hilfe bei den umfangreichen Rechenarbeiten.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern des Instituts, die bei dieser Arbeit mitgewirkt haben, für ihre Einsatzbereitschaft danken.

Frau Dommer danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen und Frau Gerhard für das Schreiben des Manuskriptes.

Lebeslauf

10. 4.1953 geb. in Bogotá, Kolumbien
- 1959 - 1963 Escuela Primaria, Bogotá
- 1964 - 1969 Bachillerato (Gymnasium), Bogotá
- 1970 - 1974 Studium der Physik, National-Universität
von Kolumbien, Bogotá, Abschluß: Diplom
- 1976 - 1978 Magister Science in Physik, National-
Universität von Kolumbien, Bogotá
- 1975 - 1979 Dozentin an der National-Universität von
Kolumbien, Bogotá, Fachbereich Physik
- 1979 Wissenschaftliche Assistentin am Kaffee-
forschungslabor Kolumbiens
- 1980 - 1981 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut
für Technische Chemie I der Universität
Erlangen-Nürnberg
- 1980 - 1984 Promotion im Chemieingenieurwesen am Institut
für Technische Chemie I der Universität
Erlangen-Nürnberg

